



THESIS SF - 142502

# SINTESIS KOMPOSIT $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ BERBASIS BATU ALAM TANAH LAUT MENGGUNAKAN METODE SOL GEL

Riyan Angela  
1114 201 006

Dosen Pembimbing  
Prof. Suminar Pratapa, Ph. D.

Co. Pembimbing  
Dr. Mochamad Zainuri, M. Si.

PROGRAM MAGISTER  
BIDANG KEAHLIAN MATERIAL  
JURUSAN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016



THESIS SF - 142502

# SYNTHESIS OF $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ COMPOSITES BASED ON NATURAL STONE OF TANAH LAUT USING SOL GEL METHOD

Riyan Angela  
1114 201 006

Supervisor  
Prof. Suminar Pratapa, Ph. D.

Co. Supervisor  
Dr. Mochamad Zainuri, M.Si.

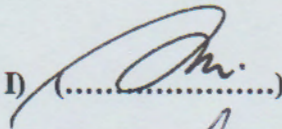
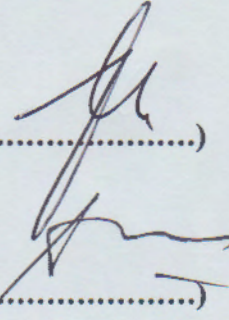
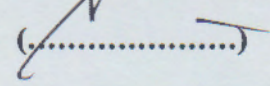
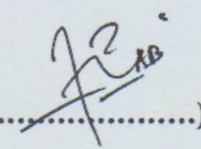
MAGISTER PROGRAM  
STUDY ON MATERIAL PHYSICS  
DEPARTMENT OF PHYSICS  
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES  
INSTITUTE OF TECHNOLOGY SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016

**Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
Magister Sains (M.Si)  
di  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

**oleh:  
Riyan Angela  
NRP. 1114201006**

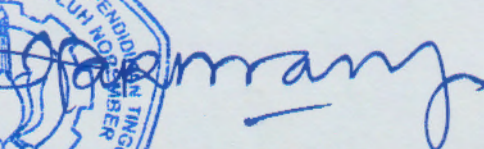
**Tanggal Ujian : 24 Juni 2016  
Periode Wisuda : September 2016**

**Disetujui Oleh :**

- |   |                        |  |
|---|------------------------|--|
| <b>1. Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.<br/>NIP :19660224 199002 1 001</b>   | <b>(Pembimbing I)</b>  |    |
| <b>2. Dr. Mochamad Zainuri, M. Si.<br/>NIP: 19640130 199002 1 001</b>   | <b>(Pembimbing II)</b> |   |
| <b>3. Prof. Dr. Suasmoro, DEA<br/>NIP: 19550210 198010 1 001</b>        | <b>(Penguji)</b>       |  |
| <b>4. Dr. Malik Anjelb Baqiya, M.Si.<br/>NIP: 19821020 200812 1 003</b> | <b>(Penguji)</b>       |  |



**Direktur Program Pascasarjana**

  
**Prof. Dr. Djauhar Manfaat, M.Sc. Ph.D.  
NIP. 19601202 198701 1 001**

# SINTESIS KOMPOSIT $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ BERBASIS BATU ALAM TANAH LAUT MENGGUNAKAN METODE *SOL GEL*

Nama mahasiswa : Riyan Angela  
NRP : 1114 201 006  
Pembimbing : Prof. Suminar Pratapa, Ph. D.  
Dr. Mochamad Zainuri, M. Si.

## ABSTRAK

Sintesis  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  telah dilakukan dengan metode *sol gel*. Prekursor dibuat dari bahan dasar batu alam Tanah Laut Kalimantan Selatan, serbuk  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dengan pelarut HCl 37 % dan akuades. Asam sitrat ditambahkan sebagai sumber karbon pada material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . Rasio konsentrasi mol Li:Fe:P yang digunakan adalah sebesar 1:1:2 dengan variasi penambahan asam sitrat 1 ; 1,5; 2; 2,5; dan 3 gr diikuti pengeringan selama 5 jam pada temperatur  $100^\circ\text{C}$ . Serbuk hasil pengeringan diuji DSC-TGA, selanjutnya dikalsinasi dengan variasi temperatur  $600^\circ\text{C}$  dan  $700^\circ\text{C}$  di lingkungan argon selama 10 jam. Serbuk hasil kalsinasi dikarakterisasi menggunakan *X-ray diffractometry* (XRD), *scanning electron microscopy – energy dispersive x-ray* (SEM-EDX) dan LCR meter. Sampel terdiri dari fasa dominan yaitu  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) dan fasa sekunder berupa  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Hasil analisis menunjukkan bahwa penambahan asam sitrat mempengaruhi konduktivitas dari komposit. Berdasarkan metode *rietveld* untuk fraksi berat relatif komposisi fasa, pembentukan LFP yang paling optimal adalah pada penambahan asam sitrat 2.5 gr, temperatur  $600^\circ\text{C}$  selama 10 jam dengan fraksi berat 94,7 %. Sampel LFP/C menghasilkan konduktivitas tertinggi  $4,5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ , dimana enam kali lebih tinggi dari konduktivitas LFP.

**Kata kunci:** Komposit  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , metode *sol gel*, batu alam, konduktivitas listrik

# SYNTHESIS OF $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ COMPOSITES BASED ON NATURAL STONE USING A SOL GEL METHOD

By : Riyan Angela  
Student Identity Number : 1114 201 006  
Supervisor : Prof. Suminar Pratapa, Ph. D.  
Dr. Mochamad Zainuri, M. Si.

## ABSTRACT

Synthesis of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composites has been carried out using a sol gel method. The Fe precursor was made from a natural stone of Tanah Laut, South Kalimantan, while the other raw materials were commercial  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  powder, and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  powder with HCl and water as solvents. Citric Acid was used as the carbon source in the synthesis. This study used mol ratio of 1:1:2 for Li:Fe:P with variation of added citic acid was 1; 1.5; 2; 2.5 and 3 gr. The solutions were dried 5 hours in air at 100 °C. The dried powders were characterized using DSC-TGA, and then calcined under argon environment for 10 hours. The calcined powders were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy – energy dispersive x-ray (SEM-EDX) and LCR meter. It was found that the samples contained  $\text{LiFePO}_4$  as the dominant phase and  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as secondary phase. The analysis showed that the addition of citic acid influenced the electronic conductivity of the composites. A maximum Rietveld relative weight fraction, up to 94.7% was achieved in the synthesis at temperature 600 °C, for 10 hours. The LFP/C sample exhibited electronic conductivity of  $4.56 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  which was six times of that the pure LFP.

**Key Word:**  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composites, sol gel method, natural stone, electronic conductivity

## DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	i
ABSTRAK.....	ii
ABSTRACT .....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
DAFTAR ISI .....	vi
DAFTAR GAMBAR.....	viii
DAFTAR TABEL .....	xii
DAFTAR LAMPIRAN .....	xiii

### BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	2
1.3 Tujuan Penelitian .....	3
1.4 Batasan Masalah .....	3
1.5 Manfaat Penelitian .....	3

### BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Lithium ferro phosphate (LFP) .....	5
2.2 <i>Performance</i> LiFePO <sub>4</sub> .....	6
2.2.1 Material Komposit.....	7
2.2.2 Doping .....	7
2.3 Fase Diphosphate LiFeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	8
2.4 Bahan Pembentuk LFP	
2.4.1 Besi Oksida .....	8
2.4.2 <i>Lithium Carbonate</i> .....	8
2.4.3 <i>Di-ammonium Hydrogen Phosphate</i> .....	9
2.4.4 <i>Citric Acid</i> (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O).....	9
2.5 Metode <i>Sol Gel</i> .....	9
2.6 Baterai Sekunder Litium.....	11

## **BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN**

3.1 Sintesis Material LFP/C	
3.1.1 Metode 1 (Proses Pencampuran).....	15
3.1.2 Metode 2 (dengan “Pelapisan”).....	17
3.1.3 Metode 3 (kombinasi proses dan “pelapisan”).....	17
3.2 Karakterisasi Material .....	18
3.2.1 Differential Scanning Calorimetry-Thermogravimetric Analyzer (DSC-TGA) .....	18
3.2.2 Difraksi Sinar-X (XRD).....	18
3.2.3 Analisis komposisi fasa dengan <i>Rietica</i> .....	20
3.2.4 Uji <i>Particle Size Analyzer</i> (PSA) .....	21
3.2.5 Uji SEM-EDX .....	21
3.2.6 Uji Konduktivitas Listrik .....	22
3.3 Diagram alir penelitian sintesis LFP .....	24
3.3.1 Sintesis LFP/C metode 1 (Proses Pencampuran) .....	24
3.3.2 Sintesis LFP/C metode 2 (dengan “Pelapisan”) .....	25
3.3.3 Sintesis LFP/C metode 3 (kombinasi proses dan “pelapisan”).	26

## **BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN**

4.1 Analisis Termal .....	27
4.2 Hasil Sintesis.....	28
4.3 Hasil Karakterisasi XRD .....	30
4.4 Analisis Ukuran Partikel Sampel LFP/C menurut PSA .....	34
4.5 Hasil SEM EDX.....	36
4.6 Hasil Pengujian Konduktivitas .....	37
4.7 Pembahasan .....	39

## **BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN**

5.1 Kesimpulan .....	45
5.2 Saran .....	45

<b>DAFTAR PUSTAKA.....</b>	<b>47</b>
----------------------------	-----------

<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>53</b>
----------------------	-----------

## DAFTAR TABEL

Tabel 3.1	Numenklatur sampel dalam penelitian.....	17
Tabel 3.2	Informasi yang terkandung dalam karakter tinggi, posisi serta lebar dan bentuk puncak difraksi (Pratapa,2004) .....	19
Tabel 4.1	Parameter Kecocokan <i>Rietica</i> untuk sampel LFP .....	32
Tabel 4.2	Ukuran rata-rata partikel LFP/C .....	34
Tabel 4.3	Konduktivitas rata-rata sampel LFP/C (metode 1) .....	38
Tabel 4.4	Konduktivitas rata-rata sampel LFP/C (metode 2) .....	38
Tabel 4.5	Konduktivitas rata-rata sampel LFP/C (metode3) temperatur kalsinasi 700°C	38



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur Kristal $\text{LiFePO}_4$ .....	6
Gambar 2.2	Gelatin- based sol-gel procedure to synthesize $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ nanokomposit	10
Gambar 2.3	Proses interkalasi Li-ion saat charging dan discharging .....	12
Gambar 2.4	Fenomena konduktivitas ionik dan elektronik pada material katoda .....	13
Gambar 3.1	Proses pelarutan batu besi ke dalam $\text{HCl}$ 37% .....	16
Gambar 3.2	Proses penyaringan larutan batu besi .....	16
Gambar 3.3	Larutan III yang berupa sol .....	16
Gambar 3.4	XRD Philips X'Pert MPD (Multi Purpose Diffractometer) sistem di laboratorium jurusan Teknik Material .....	19
Gambar 3.5	Seperangkat peralatan SEM di laboratorium COE (Center of Energy) LPPM ITS Surabaya .....	22
Gambar 3.6	LCR meter HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER .....	23
Gambar 3.7	Diagram Alir LFP/C metode 1 (Proses Pencampuran) .....	24
Gambar 3.8	Diagram Alir Sintesis LFP/C metode 2 (dengan “pelapisan”) .....	25
Gambar 3.9	Diagram Alir Sintesis LFP/C metode 3 (kombinasi proses dan “pelapisan”) .....	26
Gambar 4.1	Kurva DSC-TGA dari sampel LFP/C1,5 .....	28
Gambar 4.2	Hasil Pengeringan Sampel LFP dengan penambahan asam sitrat 1 gr .....	28
Gambar 4.3	Serbuk LFP setelah kalsinasi .....	29
Gambar 4.4	Pola difraksi serbuk LFP/C (metode 1: proses pencampuran) pada temperatur $600^\circ\text{C}$ . ket: $*$ = $\text{LiFePO}_4$ <i>olivine</i> , $\#$ = $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ .....	30
Gambar 4.5	Pola difraksi serbuk LFP/C (metode 1: proses pencampuran) pada temperatur $700^\circ\text{C}$ . ket: $*$ = $\text{LiFePO}_4$ <i>olivine</i> , $\#$ = $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ .....	30
Gambar 4.6	Pola difraksi serbuk LFP/C (metode 2: dengan “pelapisan”) pada temperatur $600^\circ\text{C}$ . ket: $*$ = $\text{LiFePO}_4$ <i>olivine</i> , $\#$ = $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ , $^0$ = $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	31
Gambar 4.7	Pola difraksi serbuk LFP/C (metode 2: dengan “pelapisan”) pada temperatur $700^\circ\text{C}$ . ket: $*$ = $\text{LiFePO}_4$ <i>olivine</i> , $\#$ = $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ , $^0$ = $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	31
Gambar 4.8	Pola difraksi serbuk LFP/C (metode3: kombinasi proses dan “pelapisan”) pada temperatur $700^\circ\text{C}$ .....	31

Gambar 4.9 Pengaruh penambahan massa <i>citric acid</i> dengan fraksi berat <i>olivine</i> pada metode 1(bersamaan pada proses sintesis).....	33
Gambar 4.10 Pengaruh penambahan massa <i>citric acid</i> dengan fraksi berat <i>olivine</i> pada metode 2 (dengan “pelapisan”) .....	33
Gambar 4.11 Citra mikrografi elektron dan pemetaan unsur-unsur menggunakan SEM-EDX pada sampel LFP/C2,5 Metode 1 dengan temperatur kalsinasi 700 °C .....	35
Gambar 4.12 Citra mikrografi elektron dan pemetaan SEM-EDX LFP/C2,5 Metode 2 700°C .....	36
Gambar 4.13 Citra mikrografi elektron dan pemetaan SEM-EDX LFP/C2,5 Metode 3 700°C .....	36
Gambar 4.14 Hubungan wt% <i>olivine</i> dengan konduktivitas Listrik (metode 1) dan (metode 2) .....	39

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A	Pola Difraksi Terhitung .....	55
Lampiran B	Keluaran Penghalusan Rietica Difraksi Sinar-X sampel LFP/C .....	57
Lampiran C	Perhitungan Massa Karbon .....	63
Lampiran D	Perhitungan <i>Relative Span Factor</i> (RSF) .....	65
Lampiran E	Hasil Pengukuran dengan LCR meter .....	69
Lampiran F	Analogi pelapisan karbon .....	70

## BAB 1 PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Saat ini baterai ion litium banyak digunakan sebagai sumber energi untuk peralatan elektronik portable yang lebih menjanjikan daripada baterai lain karena memiliki beda potensial yang tinggi, densitas energi tinggi dan stabilitas *cycling* yang baik (Chew et al. 2009). Salah satu komponen penting baterai litium adalah katoda. Beberapa material katoda pada baterai ion litium yang telah disintesis yaitu *lithium mangan oxide* ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) (Chew et al. 2009), *lithium cobalt oxide* ( $\text{LiCoO}_2$ ) (Ritchie 2001) dan *lithium ferro phosphate* ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP) (Hamid et al. 2012). Dari ketiga material katoda tersebut yang paling gencar dikembangkan saat ini adalah LFP. LFP dengan struktur *olivine* memiliki kapasitas teoretik 170 mAh/g, spesifik energi 0,59 Wh/g, densitas 3,60 g/cm<sup>3</sup>, rata-rata *voltage* 3,5 V, selain berharga murah, tidak beracun dan ramah terhadap lingkungan (Rong et al. 2014). Hal ini menarik perhatian dalam beberapa tahun terakhir sehingga banyak dilakukan penelitian tentang LFP termasuk di Indonesia.

LFP menawarkan berbagai keunggulan yang dapat dimanfaatkan untuk kemajuan teknologi. Akan tetapi, tingkat kinerja yang buruk telah membatasi aplikasinya. Faktor utama untuk tingkat kinerja yang buruk adalah kemampuan yang dikaitkan dengan konduktivitas elektronik intrinsik yang buruk (Yang et al. 2015) dan koefisien difusi ion litiumnya yang rendah. LFP memiliki nilai konduktivitas listrik yang rendah ( $10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ ) dan koefisien difusi ion litium (*lithium ion diffusion coefficient*  $10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ). Konduktivitas listrik yang rendah dapat diatasi dengan *conductive agent* seperti penambahan karbon dan polimer yang dapat meningkatkan performa LFP (Maulina 2015). Sementara, difusi litium yang rendah dapat diatasi dengan menurunkan dimensi partikel sampai skala nanometer (Wang, Liu, dan Zhou 2011) (Chi et al. 2014).

Berbagai penelitian tentang LFP sudah banyak dilakukan sebelumnya, antara lain melalui *solid state reaction and coprecipitation* (Efhana dan Zainuri 2014), metode hidrotermal (Waluyo dan Noerochim 2014), *precipitated-sintering method* (Zhang et al. 2009), metode solvothermal (Iskandar, Nisa, dan Munir

2013), *microwave processing* (Higuchi et al. 2003), *carbothermal reduction method* (Liu et al. 2008), *Flame Assisted Spray Pyrolysis* (FASP) (Astuti 2014), dan metode *sol-gel* (Yuniarti, Triwibowo, dan Suharyadi 2015). Tim Riset Fisika ITS pada tahun 2015 juga melakukan penelitian tentang LFP (Maulina 2015). Berdasarkan hasil penelitian tersebut, dengan menggunakan metode *solid state reaction* diperoleh fasa *olivine* tertinggi pada temperatur kalsinasi 700 °C sebesar 93,3 wt% dengan impuritas berupa fasa hematit sebesar 6,7 wt%. Namun, nilai konduktivitas masih berorde  $10^{-5}$ . Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan sintesis komposit  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  menggunakan metode *Sol-Gel* dengan tujuan memperbaiki konduktivitasnya.

Bahan dasar yang digunakan berupa batu besi dan bahan komersial  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  serta  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Alasan menggunakan batu besi karena Indonesia memiliki cadangan bahan baku batu alam yang melimpah, termasuk di daerah Tanah Laut, Kalimantan Selatan. Namun demikian, penggunaan bahan baku alam hingga saat ini masih belum optimal dan masih terdapat potensi pasar yang terbuka lebar, sehingga perlu adanya solusi untuk memanfaatkan dan meningkatkan nilai ekonomisnya. Dalam kajian sebelumnya, batu alam memiliki kandungan besi yang cukup tinggi. Batu besi Tanah Laut, Kalimantan Selatan dipilih karena terdapat kandungan besi yang cukup tinggi, yaitu 89,84% (Islam 2016).

Pada penelitian ini, digunakan metode sintesis berbasis larutan yaitu *sol-gel* yang menawarkan keuntungan menghasilkan ukuran partikel optimum dan menjaga kemurnian fasa (Franger et al. 2003). Metode *sol-gel* yaitu metode sintesis menggunakan pelarut berupa akuades sehingga menghasilkan partikel dengan morfologi cenderung sferik yang dapat mendukung peningkatan konduktivitas (Kim et al. 2008). Sintesis LFP dilakukan dengan variasi penambahan karbon serta temperatur kalsinasi di lingkungan gas argon.

## 1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, maka dapat dirumuskan masalah sebagai berikut:

1. Bagaimana cara mensintesis LFP dan  $\text{LFP}/\text{C}$  dengan bahan dasar batu besi Tanah Laut,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  komersial melalui metode *sol-gel* ?

2. Bagaimana pengaruh variasi penambahan karbon dan metode penambahannya terhadap konduktivitas listrik LFP/C?
3. Bagaimana pengaruh variasi penambahan karbon terhadap ukuran partikel LFP/C?

### **1.3 Tujuan Penelitian**

Berdasarkan pada perumusan masalah di atas, maka tujuan dari penelitian ini adalah mensintesis LFP dan LFP/C menggunakan metode *sol-gel*, mengidentifikasi pengaruh variasi penambahan karbon dan metode penambahannya terhadap konduktivitas listrik LFP/C serta mengidentifikasi pengaruh variasi penambahan karbon terhadap ukuran partikel LFP/C.

### **1.4 Batasan Masalah**

Pada penelitian ini, permasalahan dibatasi pada penambahan massa asam sitrat sebagai sumber karbon (1; 1,5; 2; 2,5; dan 3gr) dengan temperatur kalsinasi 600 °C dan 700 °C selama 10 jam dalam lingkungan inert gas argon.

### **1.5 Manfaat Penelitian**

Manfaat dari penelitian ini adalah memberikan informasi tentang bagaimana mensintesis LFP dan LFP/C dari batu besi Tanah Laut dengan bahan komersial  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  melalui metode *sol-gel*, memberikan informasi bagaimana pengaruh variasi penambahan karbon pada konduktivitas listrik LFP/C, dan bagaimana pengaruh variasi penambahan karbon terhadap ukuran partikel LFP/C. Sehingga dapat dijadikan acuan untuk mengembangkan penelitian selanjutnya.

Halaman ini sengaja dikosongkan

## BAB 2

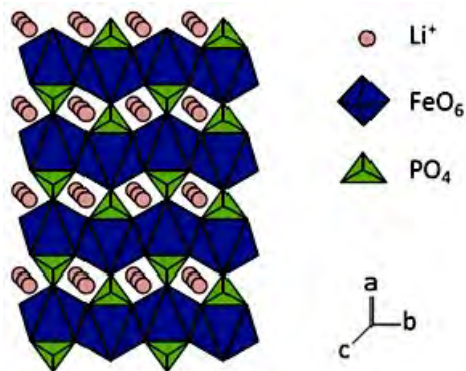
### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 *Lithium ferro phosphate (LFP)*

*Lithium ferro phosphate* (LFP) memiliki dua tipe utama yaitu tipe yang berstruktur  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (NASICON),  $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$  atau  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  dan tipe yang berstruktur *olivine* yaitu  $\text{LiFePO}_4$ . Jika dibandingkan antara  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  dengan  $\text{LiFePO}_4$  sebagai material pembentuk katoda menunjukkan keduanya memenuhi kriteria sebagai material katoda pada baterai ion litium karena keduanya memiliki *reversibility* yang baik untuk pasangan redoks  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Selain itu, kedua jenis tipe ini memiliki keunggulan yaitu biaya fabrikasi rendah, kestabilan termal yang baik, unsur-unsur pembentuk yang berlimpah di alam, ramah lingkungan, tidak beracun, serta memberikan densitas energi tinggi (Zhang et al. 2009).

$\text{LiFePO}_4$  atau *lithium iron phosphate* disebut juga *olivine* adalah salah satu bahan yang banyak digunakan dalam aplikasi baterai Li. Lithium memiliki elektron valensi +1, besi +2 dan fosfat -3. Atom besi berada di tengah dikelilingi dengan enam atom oksigen membentuk bentuk oktahedron  $\text{FeO}_6$ . Atom fosfor dari fosfat dengan empat atom oksigen membentuk tetrahedron dengan fosfor di tengah. Kerangka zigzag dibentuk oleh oktahedral  $\text{FeO}_6$  yang memakai bersama atom O di sisi pojok dengan tetrahedral  $\text{PO}_4$ . Ion litium terletak dalam struktur zigzag oktahedral. Oktahedral  $\text{FeO}_6$  dihubungkan melalui pemakaian bersama *edge* dari sisi *bc*. Grup  $\text{LiO}_6$  membentuk rantai linier oktahedral paralel axis *b*. Oktahedral  $\text{FeO}_6$  berbagi *edge* dengan dua oktahedral  $\text{LiO}_6$  dan satu tetrahedron  $\text{PO}_4$ . Dalam ilmu kristalografi, struktur ini termasuk dalam *space group* Pmn2<sub>1</sub> dari sistem kristal ortorombik.





**Gambar 2.1 Struktur Kristal LiFePO<sub>4</sub>** (Zhang et al. 2009)

Struktur kristal *olivine* memiliki parameter kisi  $a = 0,6008$  nm,  $b = 1,0334$  nm, dan  $c = 0,4693$  nm. Dari struktur itu ada terowongan satu dimensi yang dibentuk oleh *edge shared* Li oktahedral dimana  $\text{Li}^+$  bermigrasi melalui terowongan ini. Hambatan utama untuk mencapai kapasitas teoritis adalah konduktivitas elektronik intrinsik dan kecepatan difusi ion  $\text{Li}^+$  yang rendah. Fosfat dari kristal LiFePO<sub>4</sub> menstabilkan keseluruhan kerangka, memberikan stabilitas *thermal* dan performa *cycling* yang baik. Berbeda dari dua material katode yang lama (LiMnO<sub>4</sub> dan LiCoO<sub>2</sub>) ion lithium dari LiFePO<sub>4</sub> bergerak dalam *free volume* satu dimensi dari kisi-kisi. Selama *charge/discharge*, ion lithium masuk/keluar dalam LiFePO<sub>4</sub> sedangkan ion Fe direduksi/dioksidasi. Proses ini *reversible*. Reaksi yang terjadi selama pemuatan dan pelepasan dari baterai lithium adalah  $\text{LiFe(II)PO}_4 \leftrightarrow \text{Fe(III)PO}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$  (Zhang et al. 2009).

## 2.2 Performance LiFePO<sub>4</sub>

Beberapa kekurangan dari LiFePO<sub>4</sub> seperti konduktivitas listrik rendah dan pergerakan ion litium yang lambat melalui *interface* LiFePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> yang dapat menyebabkan kehilangan kapasitas pada arus tinggi. Untuk itu dilakukan beberapa cara peningkatan *performance* LiFePO<sub>4</sub> di antaranya:

### 2.2.1 Material Komposit

$\text{LiFePO}_4$  memiliki konduktivitas elektronik rendah dapat diatasi dengan menambahkan konduktif agen untuk membentuk material komposit. Sumber-sumber karbon seperti *acetylene black*, glukosa, sukrosa, asam sitrat, PVA, *Malonic acid*, *Polypropylene*, dll yang dapat ditambahkan pada raw material dan kemudian dikarburisasi pada temperatur tinggi untuk membentuk material  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . Ukuran butir kecil yang uniform akan memberi keuntungan *high rate performance*. Walaupun *carbon* memiliki konduktivitas yang tinggi tetapi memiliki densitas 40% lebih rendah dibandingkan  $\text{LiFePO}_4$  dan mempengaruhi energi densitas. Untuk itu diperlukan komposisi yang tepat untuk mendapatkan komposit  $\text{LiFePO}_4$  agar memiliki kapasitas hampir mendekati kapasitas teoritisnya (Wu dan Li 2011).

Penambahan karbon memiliki beberapa keuntungan antara lain partikel tidak mengalami penggumpalan dan dapat tersebar secara merata, struktur porous pada karbon mencegah pertumbuhan  $\text{LiFePO}_4$ , dapat meningkatkan konduktivitas elektronik dan koefisien difusi dari baterai ion litium, mereduksi ukuran partikel, dan sebagai agen pereduksi  $\text{Fe}^{2+}$  menjadi  $\text{Fe}^{3+}$ . Namun penambahan karbon yang terlalu banyak dapat mengakibatkan berkurangnya tap density sehingga *volumetric energy density* menjadi rendah yang mengakibatkan densitas energi dari baterai menjadi turun. Sehingga penambahan karbon jumlahnya tidak terlalu berlebih.

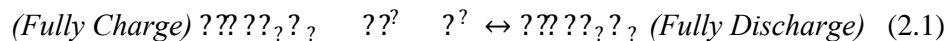
### 2.2.2 Doping

$\text{LiFePO}_4$  adalah semikonduktor yang ditentukan oleh strukturnya. Perpindahan elektron-elektron dibatasi oleh ikatan Fe-O dan difusi  $\text{Li}^+$  dibatasi oleh ikatan Li-O. Coating  $\text{LiFePO}_4$  dengan material konduktif tidak merubah parameter struktur dan tidak memiliki pengaruh pada perubahan konduktivitas di *lattice* parameter, ketika ion-ion doping masuk ke struktur  $\text{LiFePO}_4$  bisa merubah hal tersebut. Itu merupakan metode yang efektif untuk meningkatkan konduktivitas elektronik dan koefisien difusi  $\text{Li}^+$ . Banyak peneliti telah membuat banyak pencapaian. Variasi ion-ion telah diusahakan untuk didoping di dalam  $\text{LiFePO}_4$ . Berdasarkan tempat yang berbeda, dapat diklasifikasikan sebagai doping pada site Li (M1), site Fe (M2), dan site O. Cung et al melaporkan doping kimia

pada  $\text{LiFePO}_4$  dengan bermacam ion ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ , dan  $\text{Nb}^{5+}$ ) ke dalam site Li. Mereka menemukan konduktivitas elektronik meningkat delapan kali dengan nilai  $>10^{-3} \text{Scm}^{-1}$  pada range temperatur  $20^\circ\text{C}$  sampai  $+150^\circ\text{C}$  (Yang et al. 2016).

### 2.3 Fase *Diphosphate* $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$

$\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  termasuk dalam sistem kristal monoklinik dengan *space group* P21.  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  merupakan senyawa yang tersusun dari anion  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  sebagai tempat difusi ion litium yang berubah *framework* (Wang et al. 2015). *Pyrophosphate*  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  tersusun atas tetrahedral  $\text{PO}_4$  dan memiliki sudut penghubung  $\Theta_{\text{pop}}$ . Ion Fe yang berada dalam fase ini berupa  $\text{Fe}^{3+}$  dimana  $\text{Fe}^{3+}$  ini bisa dihasilkan dari oksidasi  $\text{Fe}^{2+}$  sesuai dengan persamaan reaksi berikut.



## 2.4 Bahan Pembentuk LFP

### 2.4.1 Besi Oksida

Besi merupakan unsur terbanyak keempat yang terkandung dalam kerak bumi. Besi oksida adalah senyawa kimia yang terdiri dari besi dan oksigen. Secara alamiah bahan-bahan tersebut ditemukan dalam bentuk mineral oksida besi berupa magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) dan hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Perbedaan suhu kalsinasi akan menghasilkan berbagai bentuk fasa oksida besi, di mana  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (suhu ruang),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (kalsinasi  $200^\circ\text{C}$ ) dan  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (kalsinasi  $300^\circ\text{C}$ - $600^\circ\text{C}$ ) (Sobhani dan Jahanshahi 2013).

### 2.4.2 *Lithium Carbonate* ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )

Karakteristik dari *lithium carbonate* di antaranya adalah serbuk berwarna putih, memiliki titik lebur pada  $720^\circ\text{C}$ , densitas sebesar  $2,1 \text{ g/cm}^3$ , massa molar  $73.89 \text{ g/mol}$ , terurai pada suhu  $1200^\circ\text{C}$ , dan indeks refraksi 1.428. Bersifat *hygroscopic*, mampu menyerap  $\text{H}_2\text{O}$  dari lingkungan, memiliki toksisitas rendah. Kegunaan dalam pembuatan keramik dan gelas, lithium karbonat digunakan sebagai katalis dan sebagai lapisan untuk menyatukan elektroda, sedangkan dalam medis sebagai anti depresan (Tian et al. 2015).

### 2.4.3 *Di-ammonium Hydrogen Phosphate* ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )

Sifat-sifat umum dari *di-ammonium hydrogen phosphate* adalah sebagai berikut berbentuk kristal granular, memiliki berat molekul 132 g/gmol, densitas 1,619 g/ml, titik leleh 155 °C, mudah larut dalam air, aseton dan alkohol. Selain itu, *di-ammonium hydrogen phosphate* memiliki kelarutan dalam air 690 g/l (20 °C), *bulk density* sebesar 800 - 1000 kg/m<sup>3</sup>, tidak berbau (Khan, Roux, dan James 1972).

### 2.4.4 *Citric Acid* ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

Keasaman asam sitrat didapat dari tiga gugus karboksil COH yang dapat melepas proton dalam larutan. Jika hal ini terjadi, ion yang dihasilkan adalah ion sitrat. Sitrat sangat baik digunakan dalam larutan penyangga untuk mengendalikan pH larutan. Ion sitrat dapat bereaksi dengan banyak ion logam membentuk garam sitrat. Selain itu, sitrat dapat mengikat ion-ion logam dengan pengkelatan. Asam sitrat memiliki titik leleh 153°C-159 °C; titik beku 100°C.

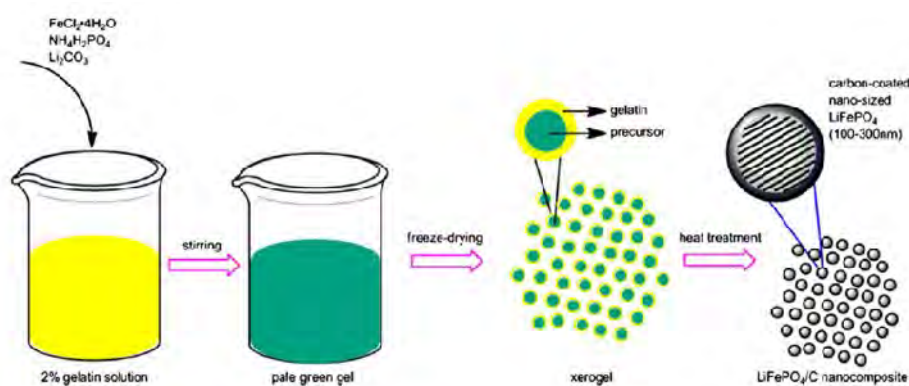
## 2.5 Metode *Sol-Gel*

Metode sintesis berbasis larutan yaitu metode *sol-gel* menawarkan keuntungan menghasilkan ukuran partikel yang optimum dan menjaga kemurnian fasa (Franger et al. 2003). Metode *sol-gel* yaitu metode sintesis menggunakan pelarut berupa akuades sehingga menghasilkan partikel dengan morfologi yang baik dan homogen (Kim et al. 2008). Dalam metode berbasis larutan, nilai pH prekursor mempunyai peranan penting pada morfologi dan distribusi ukuran partikel yang terbentuk. Nilai pH mempunyai dampak yang besar pada morfologi dan ukuran partikel karena nilai pH dapat mempengaruhi daya larut prekursor dan rasio konfigurasi ion yang dapat larut dan mengendap. Faktor selanjutnya yang berperan dalam kemurnian fasa dan kristalinitas adalah temperatur dan waktu pemanasan (Liu et al. 2015).

(KANG, MA, dan LI 2011), juga menjelaskan sintesis olivin-jenis  $\text{LiFePO}_4$  dengan metode *sol-gel* menggunakan asam laurat sebagai surfaktan sementara  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{P}_2\text{O}_5$  digunakan sebagai bahan awal. Setiap *precursor* dilarutkan secara terpisah dalam etanol untuk menghasilkan 1 M. Fe

dan P dicampur dalam rasio stoikiometrik yang diinginkan dan diaduk selama 3 jam. Selanjutnya ditambahkan larutan Li dalam jumlah stoikiometri. Rasio molar surfaktan asam laurat ditambahkan ke dalam larutan setelah 3 jam pengadukan. Setelah 4 jam, reaksi dianggap lengkap dan etanol telah menguap. Kemudian dilanjutkan dengan perlakuan-panas di bawah  $H_2/Ar = 10\% / 90\%$  pada suhu  $500^\circ C$  selama 5 jam untuk mencegah kemungkinan pembentukan kotoran  $Fe^{3+}$ .  $LiFePO_4$  disintesis dengan surfaktan asam laurat melalui proses sol-gel di atas dapat memberikan kapasitas spesifik 125 dan 157 mAh  $g^{-1}$  pada pengisian rata-rata 10 dan 1C dengan penurunan kurang dari 0,08% per siklus. Keuntungan utama dari metode sol-gel adalah pembentukan struktur jaringan berpori dengan ukuran partikel yang seragam dengan memanfaatkan surfaktan asam karboksilat, yang bertindak sebagai agen *capping* (mencegah dan meminimalkan aglomerasi partikel fosfat).

(Gao et al. 2014), melaporkan pada penelitian dengan menggunakan metode *sol-gel* telah berhasil mendapatkan ukuran partikel 100-300 nm dan *tap density*  $1.42 g cm^{-3}$ .



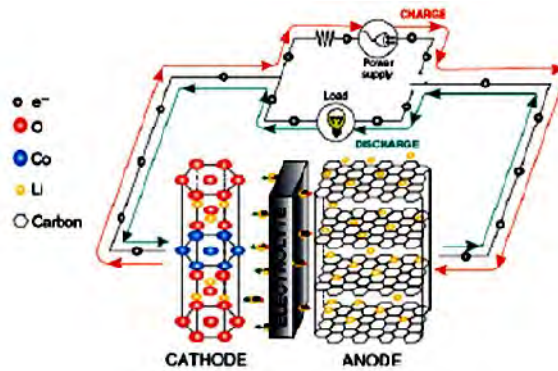
**Gambar 2.2** Gelatin- based *sol-gel* procedure to synthesize  $LiFePO_4/C$  nanocomposite (Gao et al. 2014).

## 2.6 Baterai Sekunder Litium

Transport massa dari dan ke elektroda pada system baterai dapat terjadi dalam tiga cara, yaitu konveksi dari proses pengadukan, migrasi dengan adanya perbedaan potensial listrik dan difusi karena adanya perbedaan konsentrasi antar permukaan elektroda dan *bulk*. Pada baterai sekunder litium, seluruh komponen pembentuknya dalam kondisi statis dengan begitu mekanisme konveksi dapat diabaikan dalam pembahasan transport massa. Perbedaan medan listrik dalam sel baterai juga dapat mempengaruhi proses transportasi massa atau muatan, walaupun tidak dominan. Migrasi dapat memberikan efek negatif pada sel baterai. Perbedaan medan listrik dapat mempengaruhi elektroda untuk membentuk dendrite yang akhirnya terjadi *short*, yaitu terhubungnya anoda dan katoda secara langsung. Gradien listrik dapat direduksi atau bahkan dihilangkan dengan menambahkan *supporting electrolyte* yang bersifat inert terhadap komponen sel baterai. Difusi adalah proses yang terpenting dan dominan dalam transport massa. Hukum Fick II, menyatakan bahwa fluks material yang menyebrang melalui suatu permukaan pada jarak  $x$  dan dalam waktu  $t$  berbanding lurus dengan gradien konsentrasi. Hukum Fick II dituliskan dalam persamaan berikut ini :

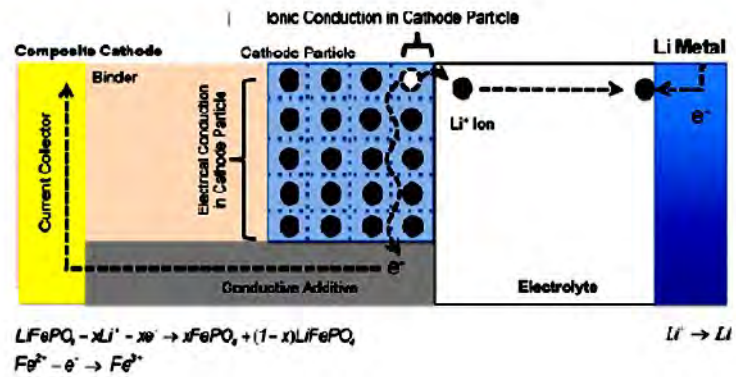
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

Berbeda dengan baterai primer, baterai sekunder dimungkinkan untuk diisi ulang /*rechargeable*. Hal ini disebabkan struktur katoda dan anoda yang tidak berubah saat proses redoks terjadi. Baterai sekunder litium sering kali disebut *rocking-chair* battery, memungkinkan Li-ion bergerak bolak-balik dari anoda ke katoda pada saat *discharging* dan begitu pula sebaliknya pada saat *charging*. Litium-ion keluar masuk ke dalam struktur host yang memiliki cacat/ *defect* sebagai interstisial. Proses keluar masuk ini disebut proses (de)interkalasi. Ilustrasi proses interkalasi Li-ion dapat dilihat di Gambar 2.3



**Gambar 2.3** Proses interkalasi Li-ion saat charging dan discharging (Leite 2009)

Untuk setiap berat material katoda, jumlah ion litium yang dilepaskan material katoda saat *charging* dan jumlah ion litium yang kembali dalam waktu tertentu ke material katoda saat *discharging* menggambarkan densitas energi dan densitas power sel baterai. Semakin banyak ion litium dipindahkan dari katoda ke anoda maka semakin besar pula densitas energi sel baterai. Semakin banyak ion litium yang kembali ke katoda dari anoda setiap detiknya, maka semakin besar densitas powernya. Performa / *rate capability* sel baterai sangat bergantung pada kondisi transfer muatan/ *charge transfer*. Mekanisme ini berkaitan erat dengan proses difusi dan konduktivitas elektronik dan ionik dari komponen pembentuk sel baterai. Berbeda dengan material elektrolit yang semata-mata hanya memfasilitasi ion litium menyeberang dari katoda ke anoda dan sebaliknya, hingga harus bersifat konduktif ionik semata. Material katoda tidak saja harus bersifat konduktif ionik, namun juga harus bersifat konduktif elektronik. Saat proses *charging* ion litium akan dilepaskan dari katoda ke anoda melalui elektrolit, dengan begitu katoda harus bersifat konduktif ionik. Bersamaan dengan itu elektron akan dilepaskan melewati rangkaian luar menuju anoda, ini berarti katoda juga harus bersifat konduktif elektronik. Proses ini diilustrasikan pada Gambar 2.4.



**Gambar 2.4** Fenomena konduktivitas ionik dan elektronik pada material katoda (Park et al. 2010)



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

## BAB 3

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Sintesis Material LFP/C

##### 3.1.1 Metode 1 (Pencampuran)

Bahan dasar yang digunakan adalah serbuk  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Merck, FR Germany), batu alam Tanah Laut, Kalimantan Selatan, dan serbuk  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Merck, FR Germany) dengan perbandingan mol 1:1:2. Asam sitrat digunakan sebagai sumber karbon. Sintesis dimulai dengan melarutkan batu besi ke dalam HCl 37% diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 1,5 jam dengan kecepatan konstan pada temperatur  $100^\circ\text{C}$ , sehingga diperoleh larutan berwarna coklat kekuningan (gambar 3.1), persamaan reaksi dapat dilihat pada Persamaan 3.1. Setelah larutan terbentuk, dilakukan penyaringan menggunakan kertas saring untuk memisahkan larutan dengan unsur-unsur non logam (Gambar 3.2). Kemudian pH larutan yang lolos saring dinetralkan dengan ditetesi  $\text{NH}_4\text{OH}$ , larutan ini disebut sebagai larutan I dengan Persamaan 3.2.  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dilarutkan dalam akuades dan secara perlahan ditambahkan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sedikit demi sedikit ke dalam larutan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  tersebut, larutan ini disebut sebagai larutan II.

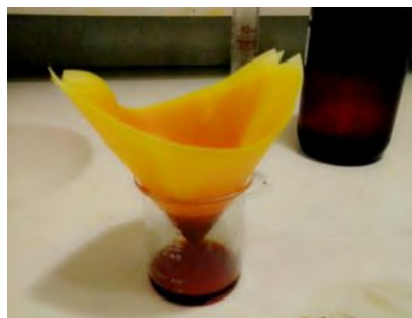
Larutan I dan larutan asam sitrat (1;1,5;2;2,5;dan 3gr) ditambahkan ke dalam larutan II sehingga terbentuk larutan III. Larutan III berupa *sol* (Gambar 3.3) diaduk menggunakan *magnetic stirrer* di atas *hot plate* pada temperatur  $100^\circ\text{C}$  selama 1,5 jam hingga kemudian terbentuk *gel*. *Gel* selanjutnya dikeringkan untuk membentuk *xerogel*. *Xerogel* digerus dengan *mortar* dan *pestle*. Serbuk dikalsinasi pada lingkungan gas argon dengan temperatur  $600^\circ\text{C}$  dan  $700^\circ\text{C}$  selama 10 jam. Pada penelitian ini diperoleh 10 variasi sampel. Penamaan dan kode sampel dapat dilihat pada keterangan numenklatur Tabel 3.1.

$$3\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad (3.1)$$

$$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \quad (3.2)$$



**Gambar 3.1** Proses pelarutan batu besi ke dalam HCl 37%



**Gambar 3.2** Proses penyaringan larutan batu besi



**Gambar 3.3** Larutan III yang berupa sol

**Tabel 3.1** Numenklatur sampel dalam penelitian

Temperatur	LFP				
600°C	LFP/C1	LFP/C1,5	LFP/C2	LFP/C2,5	LFP/C3
700°C	LFP/C1	LFP/C1,5	LFP/C2	LFP/C2,5	LFP/C3

Keterangan: LFP = *lithium ferro phospate*

C1 = LFP dengan penambahan asam sitrat 1 gr

C1,5= LFP dengan penambahan asam sitrat 1,5 gr

C2 = LFP dengan penambahan asam sitrat 2 gr

C2,5= LFP dengan penambahan asam sitrat 2,5 gr

C3 = LFP dengan penambahan asam sitrat 3 gr

### **3.1.2 Metode 2 (Pelapisan)**

Serbuk LFP dipersiapkan terlebih dahulu. Untuk proses pelapisan, asam sitrat dilarutkan ke dalam akuades dan dicampur dengan serbuk LFP menggunakan *magnetic stirrer* di atas *hot plate* pada temperatur 100 °C selama 1,5 jam. Kemudian dikeringkan pada temperatur 150 °C dan digerus dengan *mortar* dan *pestle*.

### **3.1.3 Metode 3 (kombinasi pencampuran dan pelapisan)**

Serbuk LFP/C hasil dari metode 1 (pencampuran) dipersiapkan terlebih dahulu. Selanjutnya untuk pelapisan, serbuk LFP/C dicampur dengan larutan asam sitrat (1,5 dan 2,5 gr) dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* di atas *hot plate* pada temperatur 100 °C selama 1,5 jam. Kemudian dikeringkan pada temperatur 150 °C dan digerus dengan *mortar* dan *pestle*.

## **3.2 Karakterisasi Material**

### **3.2.1 *Differential Scanning Calorimetry-Thermogravimetric Analyzer (DSC-TGA)***

*Diffractometer Scanning Calorimetry (DSC)* yaitu alat yang digunakan untuk mengetahui temperatur terjadinya transformasi termal dari masing-masing prekursor menjadi oksidanya. *Thermal Gravimetric Analyzer (TGA)* adalah alat analisa yang digunakan untuk menentukan stabilitas termal dengan mengamati perubahan massa akibat perubahan temperatur. Uji DSC-TGA dilakukan pada temperatur 20°C-1000°C dengan langkah pengukuran 10°C/menit dalam lingkungan atmosphere udara. Ketika sampel dan referensi dipanaskan, maka temperatur referensi akan naik mengikuti program dari furnace. Sedangkan untuk sampel tidaklah demikian, pada suatu temperatur tertentu sampel dapat menyerap panas atau mengeluarkan panas akibat adanya fenomena fisis/kimia. Apabila temperatur sampel lebih tinggi dibanding referensi, maka sampel dikatakan menjalani proses eksotermik dan sebaliknya untuk proses endotermik. Kurva DSC sederhana terdiri dari bagian linier pengganti dari absis karena kapasitas panas dan konduktivitas termal dan ketidak identikan referensi, dan puncak dari kurva sesuai dengan evolusi atau penyerapan panas baik perubahan fisik atau kimia dalam sampel uji.

### **3.2.2 Difraksi Sinar-X (XRD)**

Metode yang digunakan untuk mengkarakterisasi bahan uji hasil percobaan menggunakan difraksi sinar-x Tipe *Philips X'Pert MPD (Multi Purpose Diffractometer) system* terdapat di Laboratorium Teknik Material ITS Surabaya. Difraksi sinar-x digunakan untuk mengetahui kandungan fasa dalam sampel.

*X-Ray Diffraction (XRD)* merupakan sebuah metode analisis non destruktif yang efektif untuk melakukan karakterisasi material kristalin, memberikan informasi komposisi kimia dan struktur kristalografi material.



**Gambar 3.4** XRD Philips X'Pert MPD (*Multi Purpose Diffractometer*) sistem di laboratorium Jurusan Teknik Material

**Tabel 3.2** Informasi yang terkandung dalam karakter tinggi, posisi serta lebar dan bentuk puncak difraksi (Pratapa, 2014)

No	Karakter	Informasi dari Material	Informasi dari instrumen
1	Posisi puncak	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Parameter kisi</li> <li>• Struktur kristal</li> <li>• Fasa kristal</li> <li>• Regangan seragam</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kesalahan <math>\theta</math></li> <li>• Pergeseran spesimen</li> </ul>
2	Tinggi Puncak	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Identifikasi</li> <li>• Komposisi</li> <li>• Hamburan tak koheren</li> <li>• Fasa inti</li> <li>• <i>Extinction</i></li> <li>• <i>Preferred orientation</i></li> </ul>	-
3	Lebar dan bentuk puncak	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ukuran kristal</li> <li>• Distribusi ukuran kristal</li> <li>• Cacat kristal</li> <li>• Regangan tak seragam</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Divergensi aksial</li> </ul>

### 3.2.3 Analisis komposisi fasa dengan *Rietica*

Untuk mengetahui karakter fisis material secara kuantitatif berdasarkan data difraksi sinar-x maka dilakukan analisis *Rietveld* (Rietveld, 1967). Material akan dikarakterisasi dengan menggunakan perangkat lunak *Rietica* yang berbasis pada penghalusan Rietveld. Metode Rietveld merupakan metode pencocokan pola difraksi terhitung dengan pola difraksi terukur. Pola difraksi terhitung merupakan model berdasarkan data kristalografi yang sudah ada sedangkan pola difraksi terukur berasal dari eksperimen. Metode yang digunakan dalam analisis ini adalah metode kuadrat terkecil/least square yaitu mencocokkan/menghaluskan pola difraksi terhitung (model) dengan pola difraksi terukur. Beberapa langkah yang bisa dilakukan dalam proses analisis Rietveld adalah melakukan identifikasi fasa, yaitu untuk mengetahui fasa-fasa yang terkandung dalam material.

Pada penelitian ini, dibuat model  $\text{LiFePO}_4$  yang mengacu pada ICSD 96-110-1112,  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  mengacu pada ICSD 96-100-1452 dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang mengacu pada ICSD 96-900-0140. Kemudian dilakukan pemilihan model selanjutnya dilakukan pencocokan pola difraksi terukur dan terhitung dengan cara memperhalus parameter-parameter dalam model terhitung, yang disebut proses *refinement*. Hasil dari *refinement* dapat diterima bila telah memenuhi nilai-nilai dari indeks reabilitas (*R*) yang terdiri dari *Figures of merit (FoM)* yaitu *R-profile* (*Rp*), *R-weighted profile* (*Rwp*), *R-expected* (*Rexp*) dan *Goodness of fit* (*GoF*). Parameter-parameter yang perlu dilakukan penghalusan (*refinement*) Rietveld dengan *Rietica* meliputi pergeseran sampel (*sample displacement*), fungsi latar (*background* parameter B0, B1, B2, B3), parameter kisi (3 parameter untuk masing-masing fasa; a, b, c), faktor skala dan parameter termal isotropis untuk setiap fasa, posisi atom, arah orientasi (*preferred orientation*), parameter bentuk kurva *U* untuk Gaussian, parameter Lorentzian terkait ukuran kristal, serta faktor asimetri. Hasil *refinement* yang dilakukan tersebut dapat dinyatakan *acceptable* atau diterima apabila nilai-nilai kesesuaian parameter (*figure of merit, FoM*) yaitu nilai-nilai *Rwp* kurang dari 20% dan nilai *GoF* (kesesuaian antara pola difraksi terhitung dan pola difraksi terukur) kurang dari 4% yang sesuai dengan pernyataan Kisi (1994).

#### **3.2.4 Uji Particle Size Analyzer (PSA)**

Pengujian menggunakan PSA dilakukan di Laboratorium Zat Padat, Fisika ITS. PSA digunakan untuk menentukan ukuran rata-rata partikel LFP/C. PSA menggunakan metode *Dinamyc Light Scattering* (DLS) yang memanfaatkan hamburan inframerah. Hamburan inframerah ditembakkan oleh alat terhadap sampel sehingga sampel akan bereaksi menghasilkan gerak *Brown* (gerak acak dari partikel yang sangat kecil dalam cairan akibat dari benturan dengan molekul-molekul yang ada dalam zat cair). Gerak inilah yang kemudian dianalisis oleh alat, semakin kecil ukuran molekul maka akan semakin cepat gerakannya (Malvern Instrumen Limited, 2012).

Distribusi ukuran partikel sampel LFP/C1,5 dan LFP/C2,5 pada temperatur kalsinasi 700°C dianalisis menggunakan alat *Particle Size Analyzer* (PSA). Dalam preparasi untuk pengujian PSA, sampel LFP dan LFP/C dilarutkan dalam HCl dan digetarkan dalam ultrasonik selama beberapa menit, kemudian larutan diambil sedikit untuk diuji PSA. Hal ini bertujuan agar tidak terjadi aglomerasi partikel saat dilakukan pengukuran. Pada pengukuran PSA dilakukan pengulangan sebanyak 5 kali untuk memperoleh data yang lebih akurat dan mendekati hasil sebenarnya. Ukuran partikel yang terukur adalah ukuran dari *single particle*. Selain itu, hasil pengukuran dalam bentuk distribusi, sehingga hasil pengukuran dapat diasumsikan sudah menggambarkan keseluruhan kondisi sampel.

#### **3.2.5 Uji SEM - EDX (*Scanning Electron Microscope* – *Energy Dispersive X-Ray*)**

Pengujian SEM (*Scanning Electron Microscope*) dilakukan di Laboratorium COE (*Center of Energy*) LPPM ITS Surabaya. SEM adalah suatu alat yang digunakan untuk mengetahui morfologi atau struktur mikro permukaan dari zat padat. Prinsip kerja SEM adalah menembakkan berkas elektron berenergi tinggi pada permukaan benda. Permukaan benda dikenai berkas akan memantulkan kembali berkas tersebut atau menghasilkan elektron sekunder ke segala arah. Pantulan elektron-elektron sekunder, elektron-elektron terhambur dan radiasi sinar-X karakteristik akan memberikan informasi tentang keadaan sampel seperti



bentuk permukaan (topografi) dan komposisi kimia yang terkandung dalam material apabila dihubungkan dengan alat EDX (*energy Dispersive X-Ray*).

Pengamatan SEM untuk sampel LFP dilakukan dengan perbesaran 5000× supaya distribusi morfologi partikel LFP terlihat lebih jelas. Kemudian, dilakukan analisis dispersi elemen-elemen permukaan partikel menggunakan EDX untuk mengetahui distribusi dari karbon. Komposisi penyusun LFP terdiri dari unsur Li, Fe, P, dan O. Namun unsur Li tidak dapat terdeteksi menggunakan SEM-EDX.



**Gambar 3.5** Seperangkat peralatan SEM di laboratorium COE (*Center of Energy*) LPPM ITS Surabaya.

### 3.2.6 Uji Konduktivitas Listrik

Pengujian konduktivitas listrik dilakukan di BATAN Serpong dengan menggunakan LCR meter HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER. LCR merupakan alat yang digunakan untuk mengukur tentang sifat bahan yang meliputi induktansi, kapasitansi dan konduktansi terhadap fungsi frekuensi. Untuk preparasi sampel, sampel dengan perbandingan LFP:PVA sebesar 95%:5% dibuat dengan cara dicampur dan digerus dalam mortar kurang lebih selama satu jam. Pencampuran dengan PVA berfungsi sebagai pengikat atau pelunak serbuk agar mudah dibentuk. Selanjutnya dilakukan kompaksi menggunakan *hidrolic hand press* untuk menghasilkan sampel berbentuk pellet. Pencetakan sampel berbentuk pellet bertujuan untuk memudahkan pada saat diletakkan pada alat penguji konduktivitas. Setelah itu pellet disinter pada temperatur 600 °C selama 4 jam dalam kondisi inert. Frekuensi yang digunakan pada penelitian ini adalah 0,1 Hz sampai 100.000 Hz dengan tegangan 1V. Hasil yang diperoleh dari pengukuran menggunakan

instrumen ini adalah konduktansi, kapasitansi dan resistansi. Konduktansi yang diperoleh dapat digunakan untuk mengetahui konduktivitas listrik dengan menggunakan persamaan:

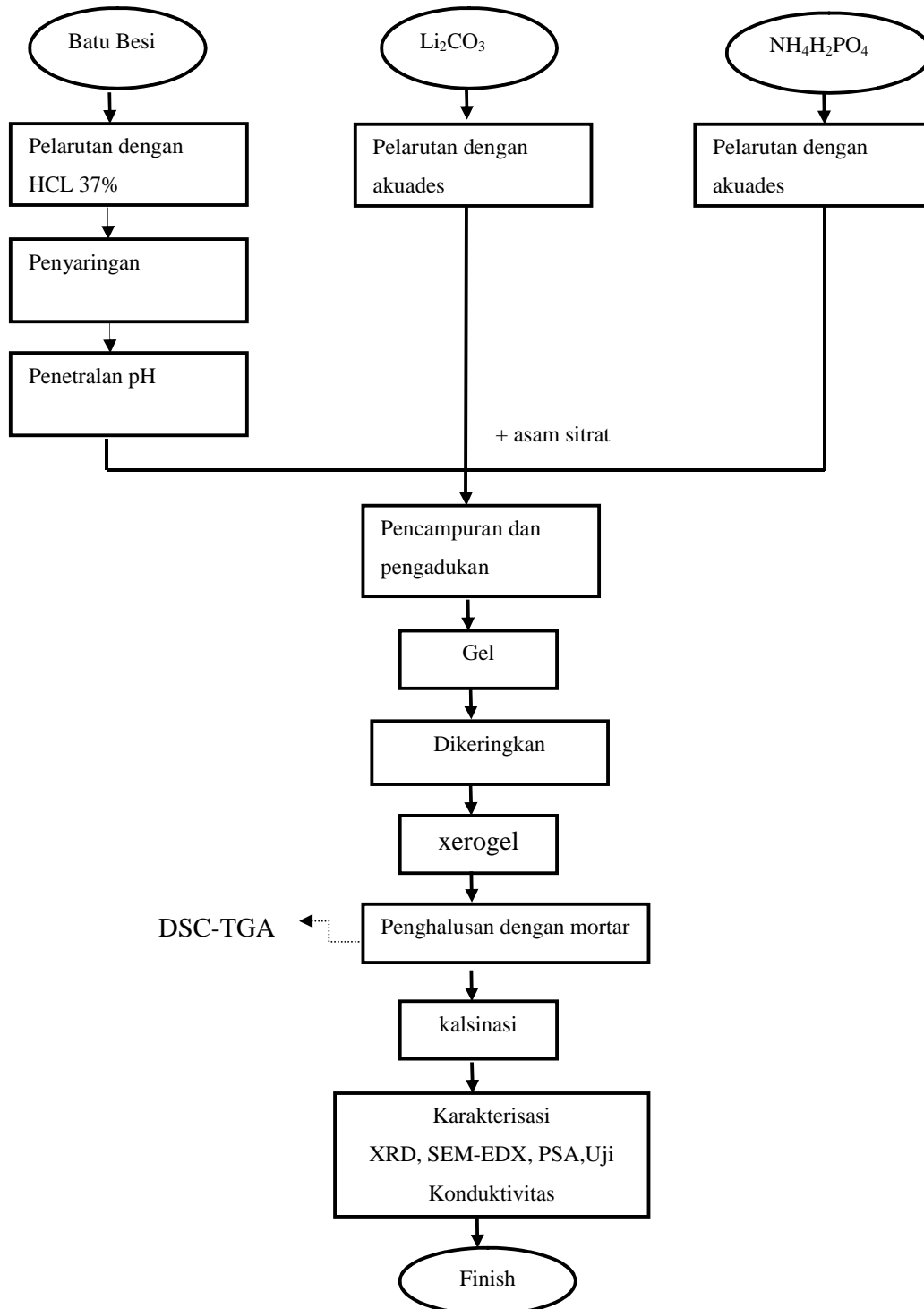
$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA} \quad (3.3)$$



**Gambar 3.6** LCR meter HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER

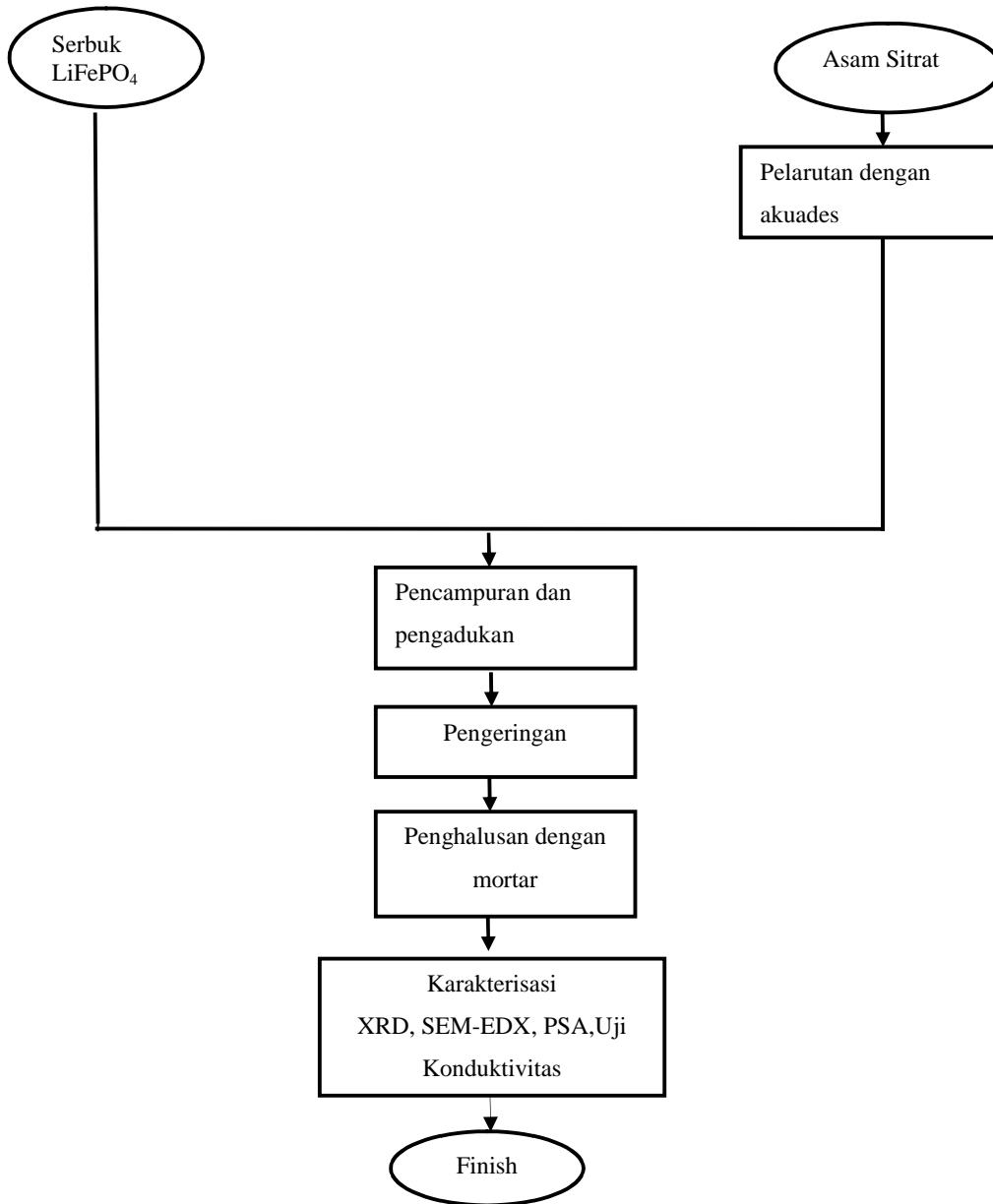
### 3.3 Diagram alir penelitian sintesis LFP

#### 3.3.1 Sintesis LFP/C metode 1 (Pencampuran)



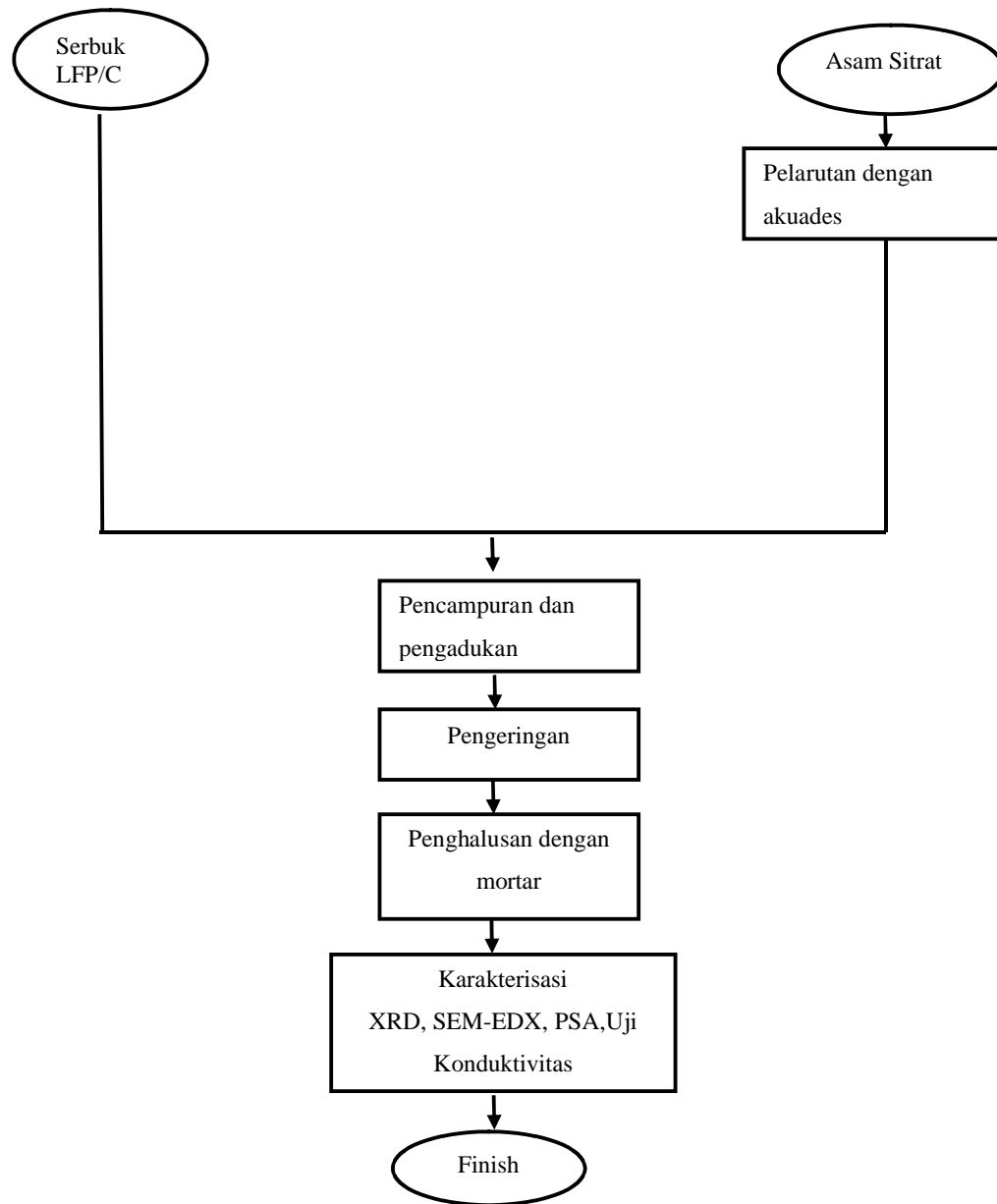
**Gambar 3.7** Diagram Alir Sintesis LFP/C metode 1(pencampuran)

### 3.3.2 Sintesis LFP/C metode 2 (dengan “Pelapisan”)



**Gambar 3.8** Diagram Alir Sintesis LFP/C metode 2 (pelapisan)

### 3.3.3 Sintesis LFP/C metode 3 (kombinasi proses dan “pelapisan”)



**Gambar 3.9** Diagram Alir Sintesis LFP/C metode 3 (pencampuran dan pelapisan)

## BAB 4

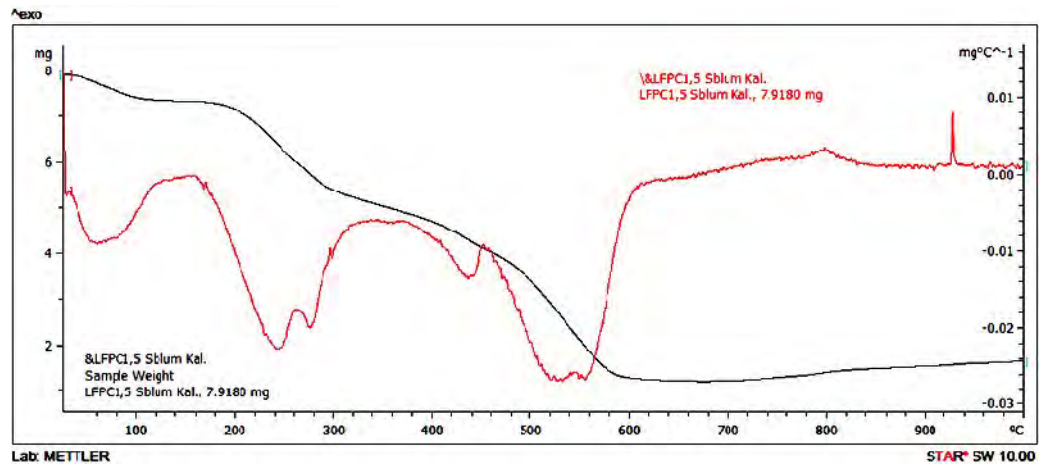
### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Analisis Termal

Bahan LFP merupakan bahan polimorf dengan dua struktur turunan utama yaitu *olivine* dan *nasicon*. Fasa yang diinginkan pada penelitian ini adalah LFP *olivine* karena mempunyai kerapatan ion Li paling tinggi daripada struktur lainnya sehingga spesifikasi sebagai bahan katoda baterai litium dapat terpenuhi (Efhana dan Zainuri 2014). Untuk mendapatkan fasa yang diinginkan diperlukan identifikasi perlakuan panas dari sampel menggunakan *Differential Scanning Calorimetry/ Thermo-Gravimetric Analysis* (DSC-TGA).

Gambar 4.1 merupakan hasil uji DSC-TGA, dengan garis warna hitam adalah kurva DSC dan warna merah adalah kurva TGA. Pada uji DSC-TGA ini digunakan massa sampel seberat 7,9180 gr yang dipanaskan sampai temperatur 1000 °C. Pengurangan massa serbuk terjadi pada rentang-rentang temperatur 19-120 °C, 180-265 °C, 265-290 °C, 395-445 °C, dan 450-600 °C. Fenomena pada rentang temperatur 19-120°C berkaitan dengan pengurangan massa karena serbuk melepas kelebihan air (H<sub>2</sub>O). Sementara itu, pada 4 rentang temperatur yang lain, yaitu 180-265 °C, 265-290 °C, 395-445 °C, dan 450-600 °C, terjadinya pengurangan massa disebabkan oleh penguapan CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O dan NH<sub>3</sub> (Yuniarti, Triwibowo, dan Suharyadi 2015).

Kombinasi kurva-kurva TG dan DTA (Gambar 4.1) memperlihatkan tidak ada perubahan massa di atas 600 °C dan ada fenomena termodinamik pada rentang 460-600 °C yang diduga berkaitan dengan pembentukan LFP. Penelitian sebelumnya dengan menggunakan metode *sol gel* menunjukkan bahwa pada temperatur 500 °C LFP sudah terbentuk tetapi masih disertai fasa amorf (Islam 2016). Oleh karena itu, pada penelitian ini dipilih temperatur kalsinasi 600 °C dan 700 °C. Temperatur kalsinasi dipilih tidak lebih dari 720 °C karena temperatur tersebut merupakan titik leleh Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yang merupakan salah satu bahan pembentuk prekursor LFP (Yuniarti, Triwibowo, dan Suharyadi 2015).



**Gambar 4.1** Kurva DSC-TGA dari sampel LFP/C1,5

## 4.2 Hasil Sintesis

Penelitian ini menggunakan bahan dasar alam batu besi Tanah Laut, Kalimantan Selatan yang memiliki kandungan Fe sebesar 89,94% (Islam 2016). Prosedur sintesis yang dilakukan pada Bab III menghasilkan sampel-sampel dengan wujud fisik seperti Gambar 4.2 dan 4.3. Gambar 4.3 menunjukkan adanya perubahan warna sampel-sampel setelah kalsinasi ketika dibandingkan dengan sebelum kalsinasi. Serbuk hasil kalsinasi pada lingkungan argon dengan variasi penambahan massa asam sitrat menunjukkan perubahan warna yang semakin gelap. Perubahan warna ini merupakan indikasi fisik visual bahwa LFP sudah terbentuk (Yurwendra dan Noerochim 2014). Namun, ntuk memastikan fasa-fasa apa saja yang terbentuk di dalam material-material tersebut perlu dilakukan uji XRD.



**Gambar 4.2** Hasil pengeringan sampel LFP dengan penambahan asam sitrat 1 gr.



**Gambar 4.3** Serbuk LFP/C setelah kalsinasi

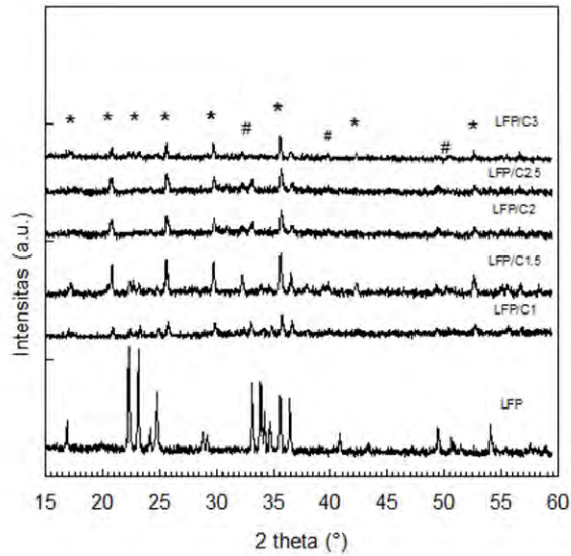
### 4.3 Hasil Karakterisasi *X-Ray Diffraction* (XRD)

Gambar 4.4-4.8 menunjukkan pola-pola XRD sampel LFP hasil sintesis pada temperatur kalsinasi 600 °C dan 700 °C menggunakan Metode 1 (bersamaan pada proses sintesis), Metode 2 (dengan pelapisan) dan Metode 3 (kombinasi proses dan pelapisan) dengan variasi massa asam sitrat sesuai numenklatur pada Subbab 3.2. Terlihat bahwa untuk Metode 1 dan Metode 2 fasa-fasa yang terbentuk adalah fasa utama  $\text{LiFePO}_4$  *olivine* (ICSD96-110-1112) dan fasa pengotor yaitu  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  (ICSD96-100-1452), dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ICSD96-900-0140). Terbentuknya LFP menunjukkan bahwa metode *sol gel* yang dilanjutkan dengan kalsinasi pada temperatur 600 °C dan 700 °C pada lingkungan gas argon dapat digunakan untuk sintesis LFP. Munculnya  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sebagai impuritas diakibatkan karena adanya  $\text{O}_2$  yang terbawa oleh aliran gas atau berasal dari  $\text{O}_2$  yang terjebak (*trapped*) pada prekursor sehingga menyebabkan oksidasi (Li et al. 2013).

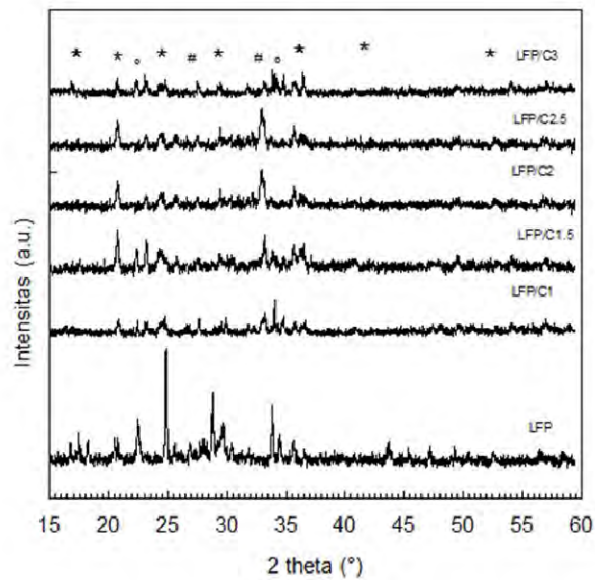
Secara umum, pola-pola XRD sampel dengan Metode 1 dan 2 memiliki posisi-posisi puncak yang mirip namun dengan intensitas relatif berbeda. Ini mengindikasikan bahwa terdapat perbedaan komposisi berat fasa, seperti yang akan dibahas pada Subbab 4.3.2. LFP dengan penambahan asam sitrat memiliki intensitas puncak-puncak XRD lebih rendah daripada tanpa asam sitrat karena keberadaan karbon amorf yang menyertai partikel  $\text{LiFePO}_4$ . Menurut data XRD, Metode 3 menghasilkan fasa amorf, ditandai dengan tidak adanya puncak-puncak difraksi dan adanya pola latar berbentuk punuk. Tidak terbentuknya fasa LFP dimungkinkan karena berlebihnya karbon akibat kombinasi pencampuran dan



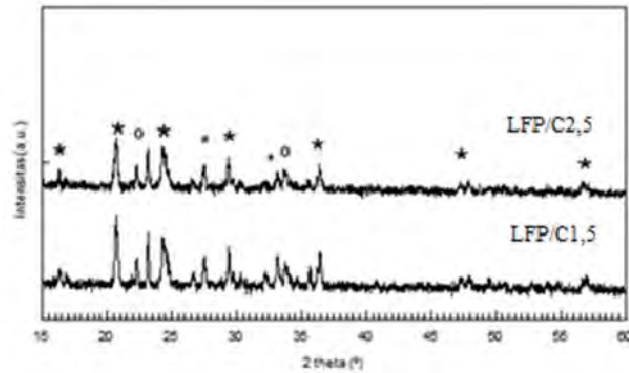
pelapisan, sehingga fasa kristalin yang mungkin ada tidak memberikan kontribusi signifikan pada pola XRD.



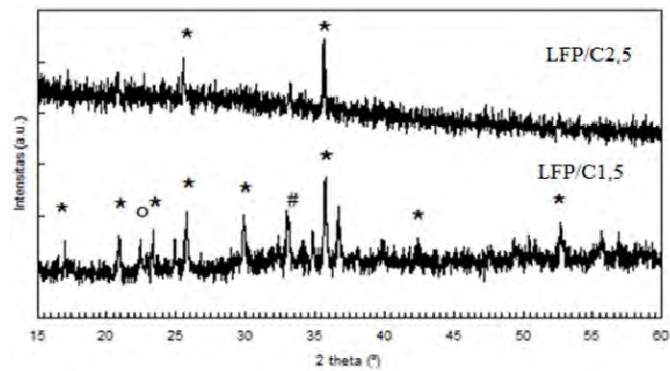
**Gambar 4.4** Pola difraksi sinar-x ( $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) serbuk LFP/C (Metode 1: pencampuran) pada temperatur 600 °C. Ket: \* =  $\text{LiFePO}_4$  olivine, # =  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7 \cdot 0 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ .



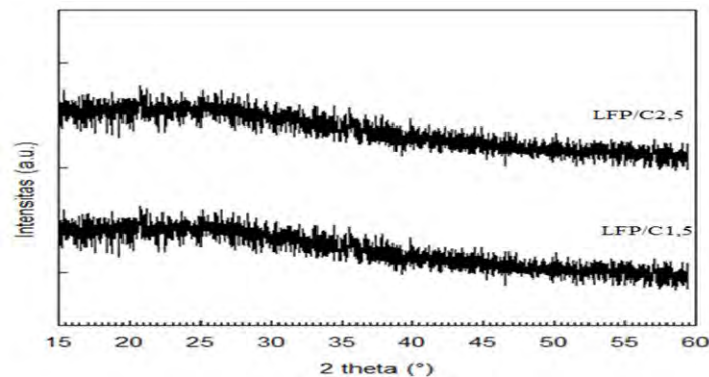
**Gambar 4.5** Pola difraksi sinar-x ( $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) serbuk LFP/C (Metode 1: pencampuran) pada temperatur 700 °C. Ket: \* =  $\text{LiFePO}_4$  olivine, # =  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7 \cdot 0 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Gambar 4.6** Pola difraksi sinar-x ( $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) serbuk LFP/C (Metode 2: dengan pelapisan) pada temperatur  $600^\circ\text{C}$ . Ket: \* =  $\text{LiFePO}_4$  *olivine*, # =  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ , o =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Gambar 4.7** Pola difraksi sinar-x ( $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) serbuk LFP/C (Metode 2: pelapisan) pada temperatur  $700^\circ\text{C}$ . ket: \* =  $\text{LiFePO}_4$  *olivine*, # =  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ , o =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Gambar 4.8** Pola difraksi sinar-x ( $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) serbuk LFP/C (Metode 3: kombinasi proses dan pelapisan) pada temperatur  $700^\circ\text{C}$ .

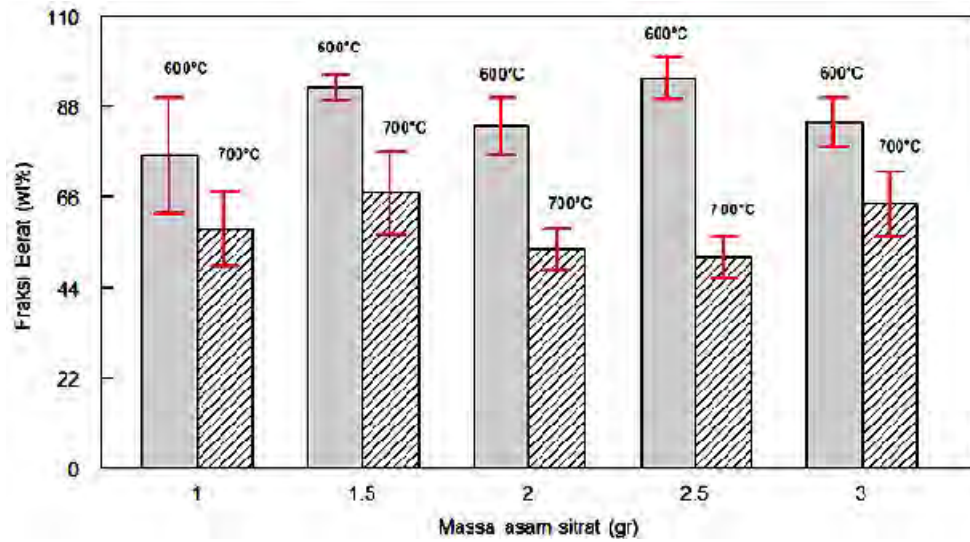
Untuk mengetahui lebih lanjut komposisi fasa pada sampel-sampel tersebut, maka dilakukan penghalusan parameter-parameter (*parameter refinements*) menggunakan software *Rietica*. Reabilitas analisis untuk tiap sampel dapat diterima seperti yang ditunjukkan Tabel 4.1.

**Tabel 4.1** Parameter kecocokan *Rietica* untuk sampel LFP.

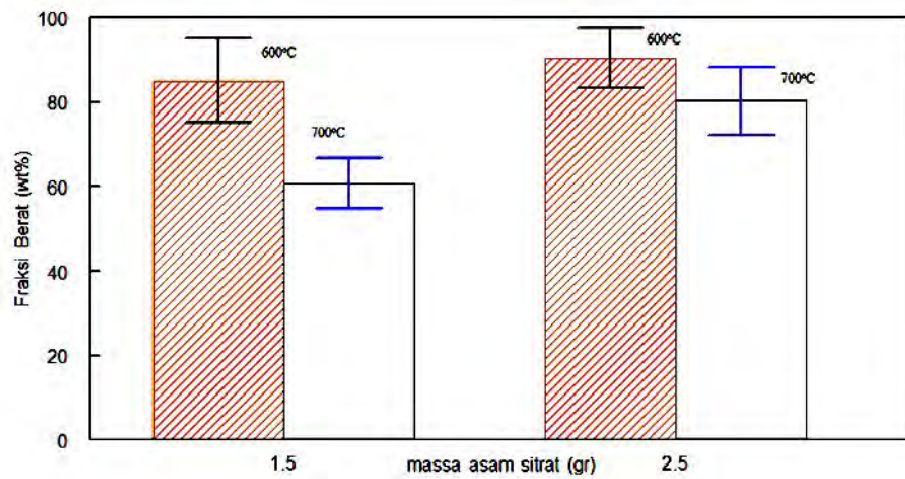
LFP	FoM(%)			
	Rp	Rwp	Rexp	GoF
<b>Metode 1</b>				
T= 600 °C				
LFP	9,5	13,1	6,7	2,7
LFP/C1	11,3	14,8	9,4	2,4
LFP/C1,5	8,2	11,2	7,1	2,4
LFP/C2	11,5	16,7	12,6	2,7
LFP/C2,5	7,5	9,7	7,6	1,6
LFP/C3	10,5	13,5	10,2	1,7
T= 700 °C				
LFP				
LFP/C1	11,6	15,2	9,4	2,6
LFP/C1,5	10,9	17,1	12,6	1,8
LFP/C2	11,1	15,3	13,4	1,3
LFP/C2,5	8,7	11,2	7,9	1,9
LFP/C3	12,4	15,8	9,3	2,8
<b>Metode 2</b>				
T= 600 °C				
LFP/C1,5	11,3	14,2	8,6	2,7
LFP/C2,5	8,2	10,7	6,9	2,4
T= 700 °C				
LFP/C1,5	11,4	17,7	10,6	2,7
LFP/C2,5	11,5	16,7	12,6	1,7

Pengaruh penambahan massa asam sitrat dengan fraksi berat LFP untuk Metode 1 ditunjukkan pada Gambar 4.9 dan Metode 2 pada Gambar 4.10. Pada kedua gambar terlihat bahwa fraksi berat LFP cenderung meningkat dengan bertambahnya massa asam sitrat. Untuk Metode 1 (pencampuran) fraksi berat LFP tertinggi pada temperatur kalsinasi 600 °C dan 700 °C berturut-turut adalah 94,75 (5) wt% dan 80,29 (13) wt% (Lampiran B). Sementara untuk Metode 2 (pelapisan) fraksi berat LFP tertinggi pada temperatur kalsinasi 600 dan 700 °C berturut-turut adalah 90,27 (5) wt% dan 77,14 (12) wt% (Lampiran B). Fraksi berat LFP tertinggi diperoleh pada penambahan asam sitrat 1,5 dan 2,5 gr yaitu pada presentasi penambahan karbon sebesar 11,4 dan 15,5 % (Lampiran C).

Penambahan karbon yang terlalu banyak ataupun terlalu sedikit diindikasikan dapat menghambat proses pembentukan fasa LFP saat proses kalsinasi (Novyantika 2015).



**Gambar 4.9** Pengaruh penambahan massa asam sitrat dengan fraksi berat *olivine* pada Metode 1 (pencampuran).



**Gambar 4.10** Pengaruh penambahan massa asam sitrat dengan fraksi berat *olivine* pada Metode 2 (pelapisan).

#### 4.4 Analisis Ukuran Partikel Sampel LFP/C menurut PSA

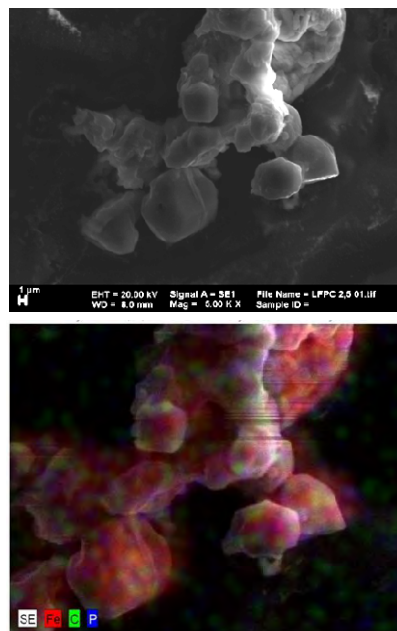
Tabel 4.2 menampilkan ukuran rata-rata partikel sampel LFP/C yang dikalsinasi pada temperatur 600 dan 700 °C. Semakin banyak fraksi karbon yang ditambahkan, semakin besar ukuran partikel material komposit LFP/C. Berdasarkan metode RSF (*Relative Span Factor*), jika nilai RSF 1-3,5 maka homogen. Untuk LFP/C1,5 bernilai 1 (Lampiran 6) yang artinya homogen. Kehomogenan dan ukuran partikel akan mempengaruhi aspek porositas yang terkait dengan struktur pembentukan pelapisan material katoda LFP/C. Sampel LFP/C1,5 Metode 2 (pelapisan) homogen, sesuai dengan perhitungan nilai RSF yang bernilai 1 (Lampiran 6). Sedangkan kehomogenan yang beragam diperoleh dengan menggunakan Metode 3 yaitu kombinasi pencampuran dan pelapisan. Sampel LFP/C2,5 tidak homogen karena dengan metode RSF menghasilkan nilai < 1 (Lampiran 6).

**Tabel 4.2** Ukuran rata-rata partikel LFP/C

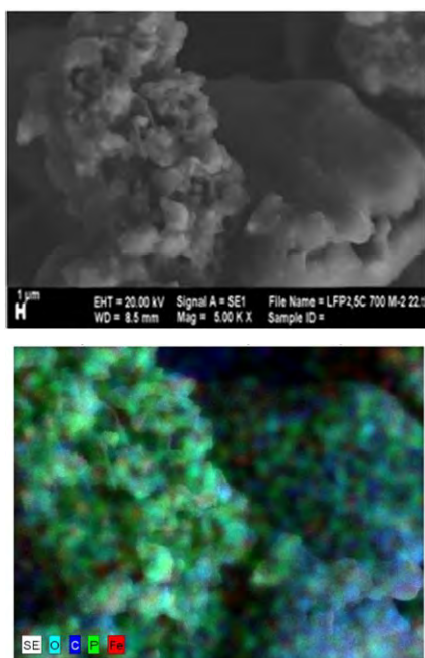
LFP	Ukuran rata-rata Partikel (nm)
<b>Metode 1</b>	
T= 600 °C	
LFP	202,1
LFP/C1,5	249,7
LFP/C2,5	262,3
T= 700 °C	
LFP	310,6
LFP/C1,5	409,9
LFP/C2,5	491,9
<b>Metode 2</b>	
T= 600 °C	
LFP/C1,5	409,6
LFP/C2,5	410,3
T= 700°C	
LFP/C1,5	432,7
LFP/C2,5	463,1
<b>Metode 3</b>	
T= 600 °C	
LFP/C1,5	463,8
LFP/C2,5	514,7
T= 700°C	
LFP/C1,5	519,9
LFP/C2,5	533,3

#### 4.5 Hasil Pengamatan menggunakan SEM-EDX

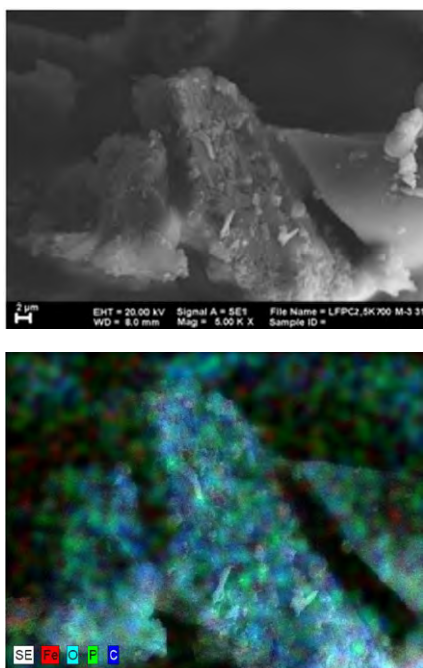
Gambar 4.11-4.13 menunjukkan mikrografi elektron dari semua sampel dari ketiga metode dengan kalsinasi 700 °C beserta pemetaan unsur-unsurnya. Pemetaan unsur dilakukan dengan menggunakan warna berbeda, yaitu besi warna merah, karbon warna hijau dan fosfat warna biru, serta oksigen warna biru muda. Bagian yang ungu, yang merupakan gabungan merah dan biru, diasumsikan adalah LFP. Mikrografi dan peta unsurnya menunjukkan adanya butir-butir atau partikel-partikel besar LFP dengan penempatan butir-butir (kecil) karbon yang berbeda menurut metode yang digunakan. Morfologi agak bulat heksahedron yang mengindikasikan fasa LFP juga teramati pada sistem yang sejenis (Li et al. 2013). Pada Gambar 4.11, yaitu untuk sampel yang dihasilkan dengan metode pencampuran langsung, tampak bahwa butir-butir karbon berada di dalam butir-butir LFP. Sedangkan pada Gambar 4.12 tampak bahwa butir-butir karbon cenderung melingkupi/melapisi butir-butir LFP sesuai metode yang digunakan. Sementara itu, untuk sampel yang dihasilkan dengan Metode 3 (Gambar 4.13), butir-butir karbon memiliki kecenderungan baik berada di dalam maupun melingkupi butir-butir karbon, juga sesuai metode yang digunakan, yaitu gabungan pencampuran dan pelapisan.



**Gambar 4.11** Citra mikrografi elektron dan pemetaan unsur-unsur menggunakan SEM-EDX pada sampel LFP/C2,5 Metode 1 dengan temperatur kalsinasi 700 °C.



**Gambar 4.12** Citra mikrografi elektron dan pemetaan unsur-unsur menggunakan SEM-EDX pada sampel LFP/C2,5 Metode 2 dengan temperatur 700 °C



**Gambar 4.13** Citra mikrografi elektron dan pemetaan unsur-unsur menggunakan SEM-EDX pada sampel LFP/C2,5 Metode 3 dengan temperatur 700 °C

#### 4.6 Hasil Pengujian Konduktivitas

Hasil pengujian konduktivitas listrik dari LFP dan komposit LFP/C untuk Metode 1 (pencampuran) ditunjukkan pada Tabel 4.3. Tampak bahwa penambahan asam sitrat sebagai sumber karbon mampu meningkatkan konduktivitas listrik hingga orde  $10^2$ . Peneliti lain melaporkan bahwa LFP murni memiliki konduktivitas listrik berorde  $10^{-9}$  S/cm (Liu et al. 2015). Pada penelitian ini, untuk Metode 1 terlihat sampel LFP pada temperatur kalsinasi  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  memiliki konduktivitas berorde  $10^{-8}$  S/cm dan ketika ditambahkan karbon meningkat menjadi berorde  $10^{-6}$  S/cm. Untuk temperatur kalsinasi  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  sampel LFP memiliki konduktivitas berorde  $10^{-7}$  S/cm dan ketika ditambahkan karbon meningkat menjadi berorde  $10^{-5}$  S/cm. Dengan Metode 1, penambahan karbon sebanyak 2,5 gr (15,5wt%) pada sistem dan temperatur  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  efektif untuk meningkatkan konduktivitas listrik LFP.

Tabel 4.4 menunjukkan konduktivitas rata-rata sampel LFP/C dengan menggunakan Metode 2, yaitu pelapisan. Terlihat bahwa sampel-sampel ini memiliki nilai konduktivitas listrik berorde  $10^{-3}$  S/cm atau 6 kali lebih tinggi daripada nilai konduktivitas LFP murni. Penambahan karbon dan pemilihan temperatur kalsinasi  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  efektif meningkatkan konduktivitas listrik LFP. Tabel 4.5 menunjukkan konduktivitas rata-rata sampel LFP/C dengan menggunakan Metode 3 yaitu kombinasi pencampuran dan pelapisan. Dari hasil pengujian terlihat bahwa konduktivitas listrik sampel menurun menjadi dalam orde  $10^{-8}$  S/cm. Kemungkinan penyebabnya adalah berlebihan penambahan karbon pada sampel sehingga menyebabkan terbatasnya mobilitas pembawa muatan dan pembentukan pasangan ion netral dan ion agregat (Gong et al. 2016).

Untuk memberi ilustrasi keterkaitan metode sintesis, produk LFP dan konduktivitas pada penelitian ini disusun skema seperti pada Gambar 4.15, yang menunjukkan hubungan antara fraksi berat LFP dengan konduktivitas listrik sampel LFP dan LFP/C. Untuk Metode 1 dan 2 terlihat bahwa dengan semakin meningkatnya fraksi berat LFP pada variasi penambahan asam sitrat sebagai sumber karbon maka konduktivitasnya juga meningkat.



**Tabel 4.3** Konduktivitas rata-rata sampel LFP/C (Metode 1).

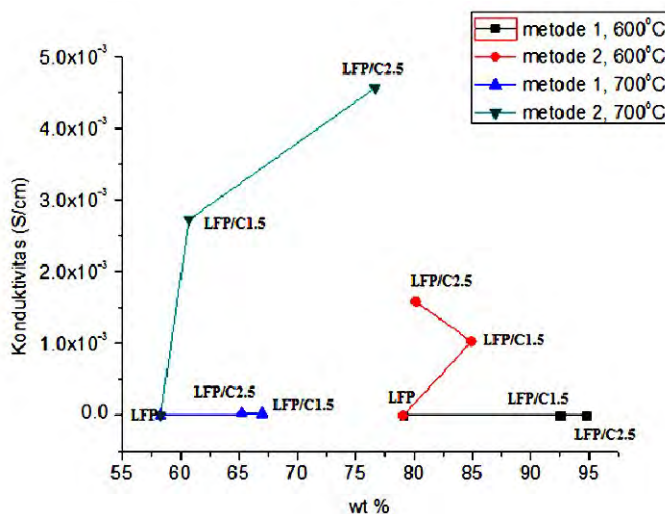
Sampel	r (cm)	t(cm)	A(cm <sup>2</sup> )	Konduktivitas Listrik rata-rata (S/cm)
T=600 °C				
LFP	0,5	0,1	0,78	$3,94 \times 10^{-8}$
LFP/C1,5	0,5	0,1	0,78	$1,09 \times 10^{-6}$
LFP/C2,5	0,5	0,1	0,78	$1,37 \times 10^{-6}$
T=700 °C				
LFP	0,5	0,1	0,78	$5,65 \times 10^{-7}$
LFP/C1,5	0,5	0,1	0,78	$2,25 \times 10^{-5}$
LFP/C2,5	0,5	0,1	0,78	$3,36 \times 10^{-5}$

**Tabel 4.4** Konduktivitas rata-rata sampel LFP/C (Metode 2)

Sampel	r (cm)	t(cm)	A(cm <sup>2</sup> )	Konduktivitas Listrik rata-rata ( S/cm)
T=600 °C				
LFP/C1,5	0,5	0,1	0,78	$1,03 \times 10^{-3}$
LFP/C2,5	0,5	0,1	0,78	$1,59 \times 10^{-3}$
T=700 °C				
LFP/C1,5	0,5	0,1	0,78	$2,73 \times 10^{-3}$
LFP/C2,5	0,5	0,1	0,78	$4,56 \times 10^{-3}$

**Tabel 4.5** Konduktivitas rata-rata sampel LFP/C (Metode 3) temperatur kalsinasi 700 °C

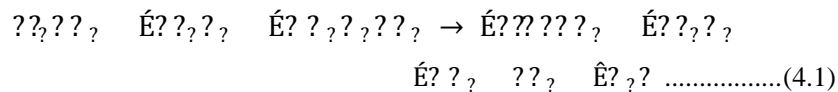
Sampel	r (cm)	t(cm)	A(cm <sup>2</sup> )	Konduktivitas Listrik rata-rata (S/cm)
LFP/C1,5	0,5	0,1	0,78	$2,67 \times 10^{-8}$
LFP/C2,5	0,5	0,1	0,78	$4,44 \times 10^{-8}$



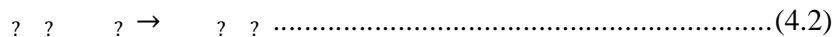
**Gambar 4.14** Hubungan wt% LFP dengan konduktivitas Listrik (Metode 1) dan (Metode 2)

#### 4.7 Pembahasan

Batu besi yang diolah menjadi prekursor besi dapat digunakan untuk sintesis LFP maupun LFP/C melalui proses *sol gel*. Sintesis LFP/C berhasil dilakukan dengan variasi penambahan asam sitrat (1; 1,5; 2; 2,5; dan 3 gr) ke dalam sistem LFP dengan temperatur kalsinasi 600 °C dan 700 °C pada kondisi inert gas argon. Temperatur kalsinasi ditentukan berdasarkan hasil DSC-TGA. Menurut Gambar 4.1, pada rentang temperatur 600 dan 700 °C, kurva DSC terlihat stabil atau relatif datar yang menandakan tidak adanya lagi transformasi fasa (Efhana dan Zainuri 2014). Perlakuan gas inert selama proses kalsinasi diberikan untuk (1) menghindari oksidasi  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  yang tidak diinginkan, (2) karbonisasi asam sitrat dan (3) proses pembentukan fasa LFP dengan mereduksi ion  $\text{Fe}^{3+}$  menjadi  $\text{Fe}^{2+}$ . Terbentuknya LFP mengikuti persamaan reaksi (Islam 2016):



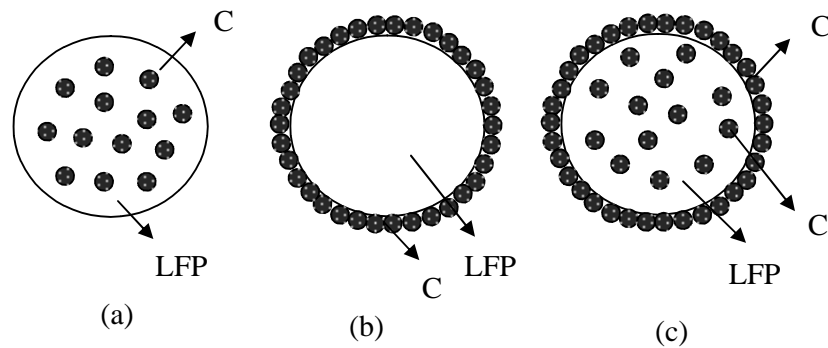
Pada penelitian ini dilakukan 3 metode penambahan (*incorporation*) karbon dalam membentuk LFP/C, yaitu Metode 1 adalah pencampuran, Metode 2 adalah pelapisan, dan Metode 3 adalah kombinasi pencampuran dan pelapisan. Tujuan dari penambahan karbon adalah untuk meningkatkan konduktivitas elektronik material katoda (Swain et al. 2015). Pola XRD untuk Metode 1 dan Metode 2 menunjukkan lebih dari satu fasa yang terbentuk, yaitu LFP sebagai fasa utama dan  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  serta  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sebagai impuritas (Subbab 4.3). Fasa LFP ini memiliki struktur material yang bersifat *insertion compound*, dengan ion litium dapat berinterkalasi dan deinterkalasi tanpa mengalami perubahan struktur (Wu dan Li 2011). Pada hasil XRD untuk sampel LFP/C 600 °C terlihat adanya impuritas yaitu  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Fasa  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  bersifat metastabil dan ditemukan pada temperatur tersebut (Zhang et al. 2014). Keberadaannya setelah kalsinasi pada temperatur 700 °C menandakan transisi pembentukan LFP dari fasa metastabil tersebut belum selesai. Sedangkan, impuritas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang muncul dimungkinkan akibat timbulnya reaksi oksidasi (Maulina 2015) sebagai berikut:



Sementara itu, data XRD sampel-sampel LFP/C tidak menunjukkan adanya fasa-fasa yang mengandung karbon, sebab karbon yang ditambahkan (*incorporated*) memiliki struktur kristal yang tidak beraturan (amorf). Hasil pengamatan pola difraksi menunjukkan bahwa tidak ada perubahan fasa antara LFP dan LFP/C (Gambar 4.3-4.5). Artinya, karbon dan partikel LFP masih berdiri sendiri (tidak membentuk fasa baru) sehingga material LFP/C ini tergolong material komposit (Kim et al. 2008). Berdasarkan analisis komposisi fasa diperoleh fraksi berat LFP tertinggi pada Metode 1 (pencampuran) dengan temperatur kalsinasi 600 °C, yaitu 94,7%. Persentase tertinggi ini diperoleh pada LFP/C2,5 (Gambar 4.8). Jika diasumsikan semua karbon menempel pada partikel LFP, maka fraksi berat karbon adalah 15,5% (Lampiran 3). Hasil ini lebih baik daripada penelitian sebelumnya, yaitu ketika dilakukan penambahan fraksi karbon antara 10 dan 15 % dengan metode reaksi padat dihasilkan fasa LFP

terbanyak hanya, berturut-turut, 62,3 dan 60,9% (Novyantika 2015). Jadi metode sol gel lebih efisien dalam membentuk LFP daripada metode reaksi padat.

Tampaknya, penambahan karbon yang terlalu sedikit atau banyak dapat menghambat proses pembentukan fasa LFP. Dengan kata lain, jumlah karbon yang ditambahkan harus optimum. Semakin banyak fraksi karbon, semakin tebal lapisan karbon amorf pada partikel LFP yang berakibat intensitas puncak difraksi turun. Fasa amorf tidak menghasilkan puncak-puncak difraksi melainkan pola berbentuk punuk (Cullity 1978), sehingga ketika fasa itu mendominasi yang tampak pada pola difraksi adalah rendahnya intensitas difraksi secara umum. Pada Metode 3 (kombinasi pencampuran dan pelapisan), fasa LFP sulit diidentifikasi karena sangat dominannya fasa amorf akibat dua cara penambahan karbon berturutan. Pada proses penambahan pertama, karbon sudah membentuk komposit dengan LFP sekaligus mencegah pembentukan LFP yang optimal. Sementara pada proses penambahan kedua (pelapisan), karbon melingkupi komposit LFP/C yang sudah terbentuk sebelumnya. Berikut adalah analogi penambahan fraksi karbon pada partikel LFP:



**Gambar 4.15** Analogi penambahan fraksi karbon (a) Metode 1 (pencampuran), (b) Metode 2 (pelapisan), dan (c) Metode 3 (kombinasi pencampuran dan pelapisan)

Analisis ukuran partikel LFP/C dengan PSA ditunjukkan pada Subbab 4.4. Pada hasil pengujian untuk ketiga metode diperoleh korelasi antara penambahan karbon dengan ukuran partikel. Semakin banyak fraksi komposisi karbon yang ditambahkan menyebabkan ukuran partikel semakin besar. Hal ini

dapat diindikasikan bahwa pelapisan karbon pada partikel LFP semakin tebal. Pada LFP/C1,5 dan LFP/C2,5 yaitu dengan penambahan fraksi karbon sebesar 11,4% dan 15,5% (Lampiran 3), distribusi partikel yang homogen diperoleh pada sampel dengan Metode 2 (pelapisan). Distribusi partikel yang dimaksud adalah sebaran ukuran partikel serbuk komposit LFP/C, karena pengukuran menggunakan PSA mensyaratkan sampel berupa serbuk yang didispersikan dalam suatu cairan (dalam hal ini adalah HCl) dan ditembak dengan berkas laser. Jadi, partikel-partikel LFP/C yang dihasilkan dengan metode pelapisan memiliki ukuran yang lebih merata dibandingkan dengan dua metode yang lain. Dimensi ukuran partikel yang kecil dan distribusi ukuran yang homogen dari material komposit katoda akan memberikan pengaruh pada performa baterai yang dihasilkan. Semakin kecil ukuran dimensi partikel maka akan memperpendek jalur difusi ion Li serta memperluas spesifik kontak area antar partikel, sehingga akan meningkatkan transfer muatan saat interkalasi dan deinterkalasi yang mengakibatkan konduktivitas meningkat (Maulina 2015). Faktor *defect* dan *grainsize* yang kecil akan memberikan efek positif pada konduktivitas material. Difusi utama ion Li dijalani melalui mekanisme intersisi karena ion tersebut memiliki jari-jari yang relatif kecil (jari-jari ion Li =  $59 \times 10^{-12}$  m; sebagai perbandingan, jari-jari elektron berorde  $10^{-22}$  m) (Park et al. 2010). Pergerakan ion Li dihalangi oleh potensial yang dihasilkan oleh ion tetangga.

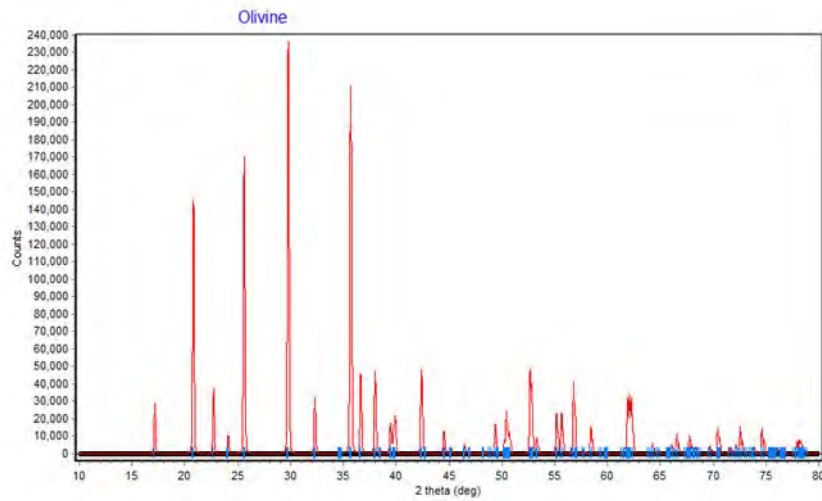
Berdasarkan hasil SEM terlihat bahwa sampel LFP/C dengan penambahan asam sitrat 2,5 gr dengan Metode 1 (pencampuran) cenderung berbentuk *spherical* (bola). Adanya bintik-bintik berwarna putih seperti awan diindikasikan sebagai karbon. Secara kualitatif, partikel komposit LFP/C memiliki ukuran yang beragam dikarenakan adanya beberapa partikel yang mengalami aglomerasi. Distribusi unsur karbon pada permukaan partikel LFP diperkuat dengan hasil distribusi elemen penyusun material komposit yang ditinjau pada satu partikel. Dari hasil SEM-EDX persebaran unsur karbon ditandai dengan warna hijau pada LFP/C Metode 1 dan warna biru pada LFP/C Metode 2 dan 3. Dapat dikatakan bahwa unsur karbon dan LFP terjadi *interfacial bonding* (ikatan permukaan) sehingga tidak merubah struktur kristal material LFP (Novyantika 2015). Aglomerasi yang terjadi dapat menurunkan konduktivitas dari interkalasi/deinterkalasi ion litium,



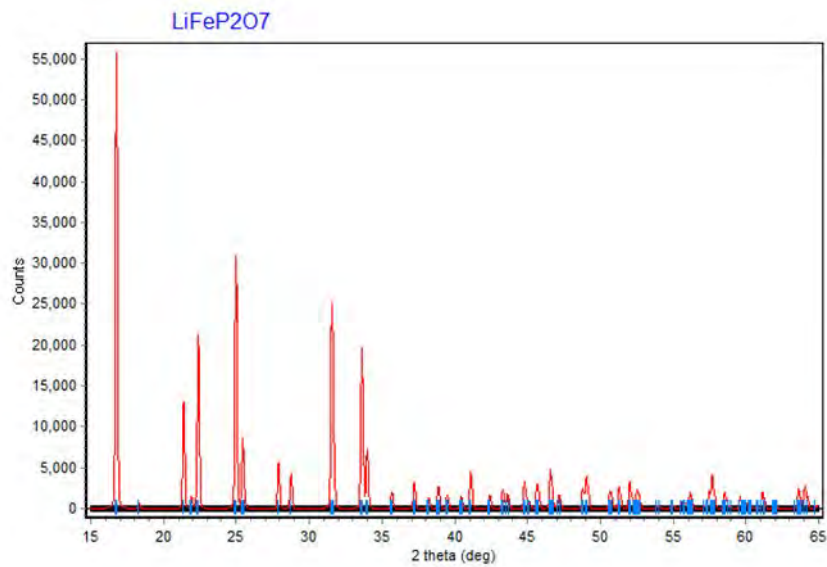
“Halaman ini sengaja dikosongkan”

**LAMPIRAN A**  
**POLA DIFRAKSI TERHITUNG (MODEL)**

Model *Olivine*

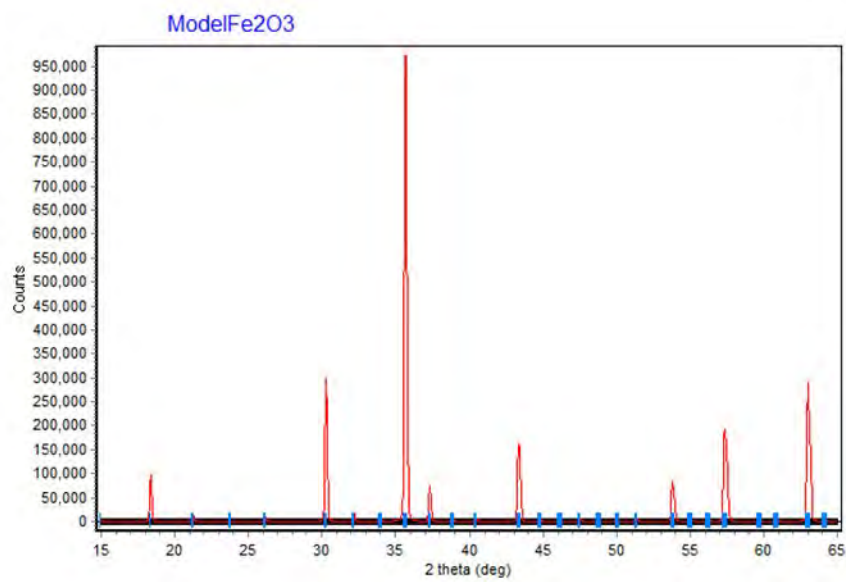


Model  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$





Model  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



**LAMPIRAN B**

**Keluaran Penghalusan *Rietica* Difraksi Sinar-X**

**Sampel LFP/C**

Tabel B.1 Keluaran hasil refinement dari sampel LFP/C1 600°C (Metode 1)

Parameter	Global Parameter	Inert		
		Olivine	LiFeP2O7	Hematite
FOM	Rp(%)	11.34		
	Rwp(%)	14.82		
	Rexp(%)	9.41		
	Gof(%)	2.47		
Sample Displacement		0.02560(2)		
Phase Scale Factor		$0.77(11) \times 10^{-5}$	$0.75(9) \times 10^{-6}$	-
Parameter Kisi	a	9.968353(1)	5.410071(2)	-
	b	5.947907(1)	5.410071(2)	-
	c	4.983916(1)	8.364204(8)	-
Derived bragg R-factor		13.88	5.98	
%Molar		96.64(19)	3.36(6)	
%wt		76.07(14)	23.93(4)	

Tabel B.2 Keluaran hasil refinement dari sampel LFP/C1,5 600°C (Metode 1)

Parameter	Global Parameter	Inert		
		Olivine	LiFeP2O7	Hematite
FOM	Rp(%)	8.28		
	Rwp(%)	11.29		
	Rexp(%)	7.16		
	Gof(%)	2.48		
Sample Displacement		-0.10465(1)		
Phase Scale Factor		$0.53(14) \times 10^{-5}$	$0.62(12) \times 10^{-5}$	-
Parameter Kisi	a	10.320401(6)	4.862356(1)	-
	b	6.005294(4)	8.024630(2)	-
	c	4.692779 (3)	6.857303(1)	-
Derived bragg R-factor		13.72	6.02	
%Molar		94.87(3)	5.13(1)	
%wt		92.50(3)	7.50(2)	

Tabel B.3 Keluaran hasil refinement dari sampel LFP/C2 600°C (Metode 1)

Parameter	Global Parameter	Inert		
		Olivine	LiFeP2O7	Hematite
FOM	Rp(%)	11.05		
	Rwp(%)	15.38		
	Rexp(%)	13.40		
	Gof(%)	1.31		
Sample Displacement		-1.80671(5)		
Phase Scale Factor		$0.187939(2) \times 10^{-5}$	$0.187939(2) \times 10^{-5}$	$0.187939(2) \times 10^{-5}$
Parameter Kisi	a	10.421887(1)	10.421887(1)	10.421887(1)
	b	6.172067(5)	6.172067(5)	6.172067(5)
	c	4.923254(6)	4.923254(6)	4.923254(6)
Derived bragg R-factor		68.92	68.92	68.92
%Molar		56.44	56.44	56.44
%wt		11.05	11.05	11.05

Tabel B.4 Keluaran hasil refinement dari sampel LFP/C2,5 600°C (Metode 1)

Parameter	Global Parameter	Inert		
		Olivine	LiFeP2O7	Hematite
FOM	Rp(%)	7.59		
	Rwp(%)	9.79		
	Rexp(%)	7.61		
	Gof(%)	1.65		
Sample Displacement		-0.29472 (2)		
Phase Scale Factor		$0.50(22) \times 10^{-5}$	$0.12(97) \times 10^{-7}$	
Parameter Kisi	a	10.306911(4)	5.434518(2)	
	b	5.982224(2)	5.434518(2)	
	c	4.714302(2)	5.745315(2)	
Derived bragg R-factor		5.85	1.12	
%Molar		99.39(5)	0.61(1)	
%wt		94.75(5)	5.25(4)	

Tabel B.5 Keluaran hasil refinement dari sampel LFP/C3 600°C (Metode 1)

Parameter	Global Parameter	Inert		
		Olivine	LiFeP2O7	Hematite
FOM	Rp(%)	10.57		
	Rwp(%)	13.51		
	Rexp(%)	10.29		
	Gof(%)	1.72		
Sample Displacement		0.10125(1)		
Phase Scale Factor		$0.18(76) \times 10^{-6}$	$0.50(13) \times 10^{-5}$	
Parameter Kisi	a	10.332078(1)	4.879333(1)	
	b	6.006826(1)	8.037758(4)	
	c	4.689798(1)	6.912635(3)	
Derived bragg R-factor		11.68	4.86	
%Molar		88.77(6)	11.23(3)	
%wt		84.05(6)	15.95(5)	

Tabel B.6 Keluaran hasil refinement dari sampel LFP/C1 700°C (Metode 1)

Parameter	Global Parameter	Inert		
		Olivine	LiFeP2O7	Hematite
FOM	Rp(%)	11.65		
	Rwp(%)	15.23		
	Rexp(%)	9.41		
	Gof(%)	2.61		
Sample Displacement		0.15032(1)		
Phase Scale Factor		$0.10(12) \times 10^{-4}$	$0.42(18) \times 10^{-5}$	$0.23(16) \times 10^{-5}$
Parameter Kisi	a	10.330168(2)	4.845255(1)	5.426817(3)
	b	5.965521(8)	8.103158(3)	5.426817(3)
	c	4.675592(1)	6.899548(3)	5.437693(2)
Derived bragg R-factor		12.50	6.82	5.10
%Molar		80.29(13)	15.42(7)	4.29(1)
%wt		57.94(9)	16.70(7)	25.37(4)

Tabel B.7 Keluaran hasil refinement dari sampel LFP/C1,5 700°C (Metode 1)

Parameter	Global Parameter	Inert		
		Olivine	LiFeP2O7	Hematite
FOM	Rp(%)	10.92		
	Rwp(%)	17.14		
	Rexp(%)	12.61		
	Gof(%)	1.84		
Sample Displacement		-0.77371(7)		
Phase Scale Factor		0.30(36) x10 <sup>-4</sup>	0.20(41) x10 <sup>-4</sup>	0.86(55) x10 <sup>-6</sup>
Parameter Kisi	a	10.074162(1)	3.988804(1)	5.461174(8)
	b	6.147504(70)	7.072741(2)	5.461174(8)
	c	4.635158(7)	8.639321(3)	5.665155(2)
Derived bragg R-factor		12.08	7.19	2.70
%Molar		77.14(12)	22.30(4)	0.55(1)
%wt		67.00(10)	29.06(6)	3.94(2)

Tabel B.8 Keluaran hasil refinement dari sampel LFP/C2 700°C (Metode 1)

Parameter	Global Parameter	Inert		
		Olivine	LiFeP2O7	Hematite
FOM	Rp(%)	11.53		
	Rwp(%)	16.69		
	Rexp(%)	12.63		
	Gof(%)	1.74		
Sample Displacement		-1.78713(5)		
Phase Scale Factor		0.206326(2) x10 <sup>-5</sup>	0.206326(2) x10 <sup>-5</sup>	0.206326(2) x10 <sup>-5</sup>
Parameter Kisi	a	10.423629(1)	10.423629(1)	10.423629(1)
	b	6.166920(5)	6.166920(5)	6.166920(5)
	c	4.940269(7)	4.940269(7)	4.940269(7)
Derived bragg R-factor				
%Molar		68.23(6)	68.23(6)	68.23(6)
%wt		57.17(5)	57.17(5)	57.17(5)

Tabel B.9 Keluaran hasil refinement dari sampel LFP/C2,5 700°C (Metode 1)

Parameter	Global Parameter	Inert		
		Olivine	LiFeP2O7	Hematite
FOM	Rp(%)	8.74		
	Rwp(%)	11.21		
	Rexp(%)	7.97		
	Gof(%)	1.98		
Sample Displacement		-0.12083(2)		
Phase Scale Factor		$0.16(12) \times 10^{-4}$	$0.69(16) \times 10^{-5}$	$0.53(21) \times 10^{-5}$
Parameter Kisi	a	10.307274(7)	4.928477(1)	5.430670(1)
	b	5.983696(5)	7.918071(2)	5.430671(1)
	c	4.699038(2)	7.188101(2)	5.524281(2)
Derived bragg R-factor		7.05	6.51	6.69
%Molar		77.94(7)	15.89(4)	6.17(1)
%wt		51.15(5)	15.65(3)	33.21(2)

Tabel B.10 Keluaran hasil refinement dari sampel LFP/C3700°C (Metode 1)

Parameter	Global Parameter	Inert		
		Olivine	LiFeP2O7	Hematite
FOM	Rp(%)	12.41		
	Rwp(%)	15.85		
	Rexp(%)	9.34		
	Gof(%)	2.87		
Sample Displacement		0.21818(1)		
Phase Scale Factor		$0.17(17) \times 10^{-4}$	$0.12(14) \times 10^{-4}$	$0.60(77) \times 10^{-6}$
Parameter Kisi	a	9.907428(1)	4.880774(7)	5.376006(4)
	b	6.042591(4)	7.951982(1)	5.376006(4)
	c	4.783392(9)	6.799079(1)	5.389617(3)
Derived bragg R-factor		7.11	10.23	11.48
%Molar		74.88(9)	24.52(3)	0.60(1)
%wt		64.21(8)	31.55(4)	4.24(1)

Tabel B.11 Keluaran hasil refinement dari sampel LFP/C2,5 600°C (Metode 2)

Parameter	Global Parameter	Inert		
		Olivine	LiFeP2O7	Hematite
FOM	Rp(%)	11.05		
	Rwp(%)	15.38		
	Rexp(%)	13.40		
	Gof(%)	1.31		
Sample Displacement		-1.80671(5)		
Phase Scale Factor		$0.187939(2) \times 10^{-5}$	$0.187939(2) \times 10^{-5}$	$0.187939(2) \times 10^{-5}$
Parameter Kisi	a	10.421887(1)	10.421887(1)	10.421887(1)
	b	6.172067(5)	6.172067(5)	6.172067(5)
	c	4.923254(6)	4.923254(6)	4.923254(6)
Derived bragg R-factor		7.05	6.51	6.69
%Molar		84.93(6)	13.43(4)	1.64(1)
%wt		90.27(6)	9.51(3)	0.21(1)

Tabel B.12 Keluaran hasil refinement dari sampel LFP/C1,5 700°C (Metode 2)

Parameter	Global Parameter	Inert		
		Olivine	LiFeP2O7	Hematite
FOM	Rp(%)	11.44		
	Rwp(%)	17.76		
	Rexp(%)	10.64		
	Gof(%)	2.27		
Sample Displacement		0.11718(2)		
Phase Scale Factor		$0.298041(2) \times 10^{-5}$	$0.271097(2) \times 10^{-5}$	$0.182442(3) \times 10^{-6}$
Parameter Kisi	a	10.380576(1)	5.121897 (6)	5.504331(4)
	b	6.166409(5)	8.961260 (1)	5.529895 (4)
	c	4.926641(6)	6.983453 (1)	5.615029 (2)
Derived bragg R-factor				
%Molar				
%wt		80,15 (7)		

## LAMPIRAN C

### PERHITUNGAN MASSA KARBON

Asam Sitrat:  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$

$$\begin{aligned} \text{Mr } C_6H_8O_7 \cdot H_2O &= (6 \times \text{Ar C}) + (10 \times \text{Ar H}) + (8 \times \text{Ar O}) \\ &= (6 \times 12) + (10 \times 1) + (8 \times 16) \\ &= 210 \end{aligned}$$

1. LFP/C1  $\rightarrow$  massa asam sitrat = 1 gr

$$\begin{aligned} C &= 1 \text{ gr} \times \frac{???}{???} \\ &= 0,342 \text{ gr} \end{aligned}$$

2. LFP/C1,5  $\rightarrow$  massa asam sitrat = 1,5 gr

$$\begin{aligned} C &= 1,5 \text{ gr} \times \frac{???}{???} \\ &= 0,514 \text{ gr} \end{aligned}$$

3. LFP/C2  $\rightarrow$  massa asam sitrat = 2 gr

$$\begin{aligned} C &= 2 \text{ gr} \times \frac{???}{???} \\ &= 0,685 \text{ gr} \end{aligned}$$

4. LFP/C2,5  $\rightarrow$  massa asam sitrat = 2,5 gr

$$\begin{aligned} C &= 2,5 \text{ gr} \times \frac{???}{???} \\ &= 0,857 \text{ gr} \end{aligned}$$

5. LFP/C3  $\rightarrow$  massa asam sitrat = 3 gr

$$\begin{aligned} C &= 3 \text{ gr} \times \frac{???}{???} \\ &= 1,028 \text{ gr} \end{aligned}$$



$$\text{Presentasi Karbon} = \frac{\text{? ? ? ? ? ? ? ? ? ?}}{\text{? ? ? ? ? ? ? ? ? ?}} \text{ ? ? ? ? ?}$$

1. LFP/C1

$$\text{Presentasi Karbon} = \frac{\text{? ? ? ? ? ? ? ?}}{\text{? ? ?}} \text{ ? ? ? ? ? ? ? ? ? ?}$$

2. LFP/C1,5

$$\text{Presentasi Karbon} = \frac{\text{? ? ? ? ? ? ? ?}}{\text{? ? ? ?}} \text{ ? ? ? ? ? ? ? ? ? ?}$$

3. LFP/C2

$$\text{Presentasi Karbon} = \frac{\text{? ? ? ? ? ? ? ?}}{\text{? ? ?}} \text{ ? ? ? ? ? ? ? ? ? ?}$$

4. LFP/C2,5

$$\text{Presentasi Karbon} = \frac{\text{? ? ? ? ? ? ? ?}}{\text{? ? ? ?}} \text{ ? ? ? ? ? ? ? ? ? ?}$$

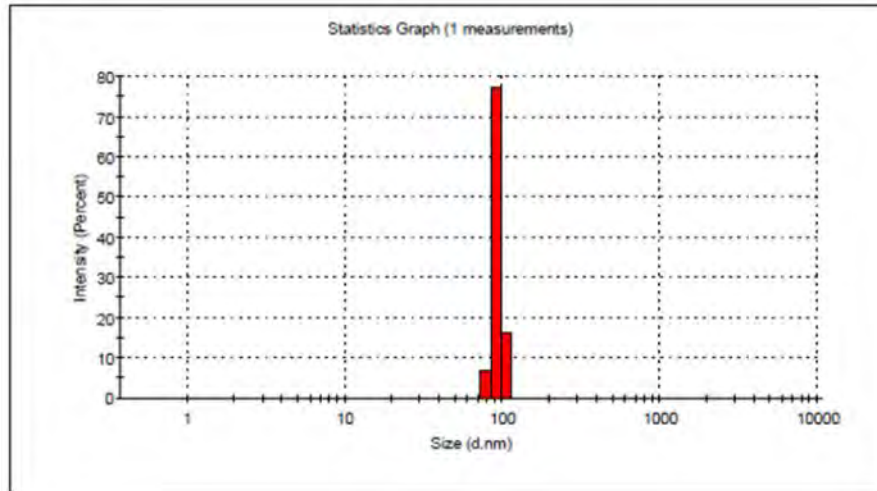
5. LFP/C3

$$\text{Presentasi Karbon} = \frac{\text{? ? ? ? ? ? ? ?}}{\text{? ? ?}} \text{ ? ? ? ? ? ? ? ? ? ?}$$

## LAMPIRAN D

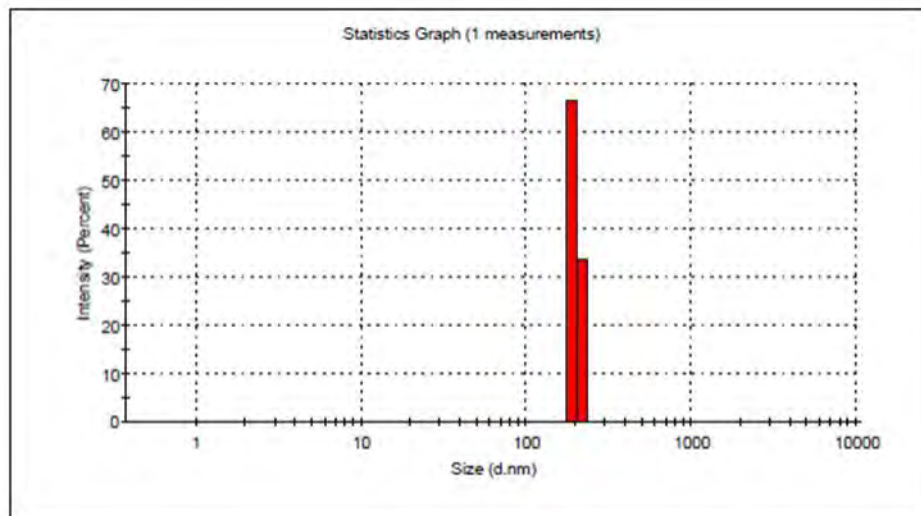
### Perhitungan *Relative Span Factor* (RSF)

#### 1. LFP 700°C (Metode 1)



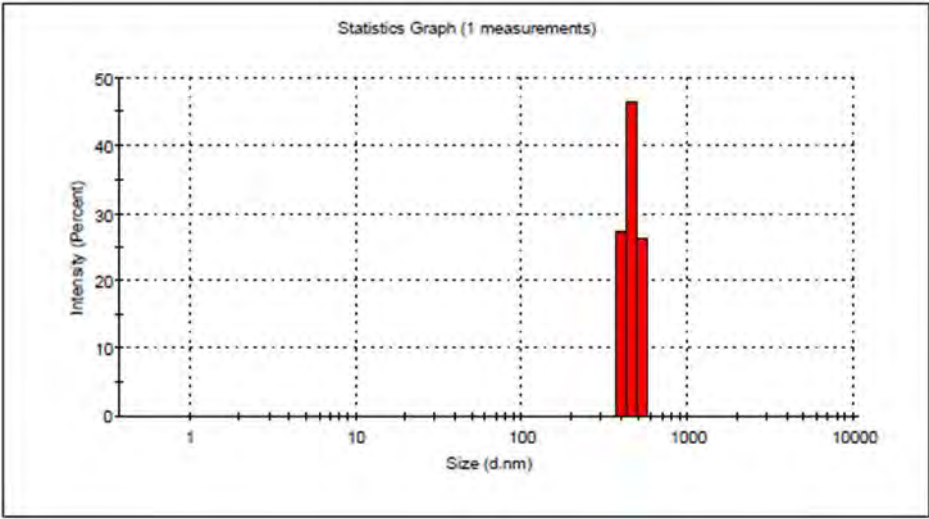
$$??? \ ? \ \frac{??? \ ????}{???} \ ? \ ??$$

#### 2. LFP/C1,5 700°C (Metode 1)



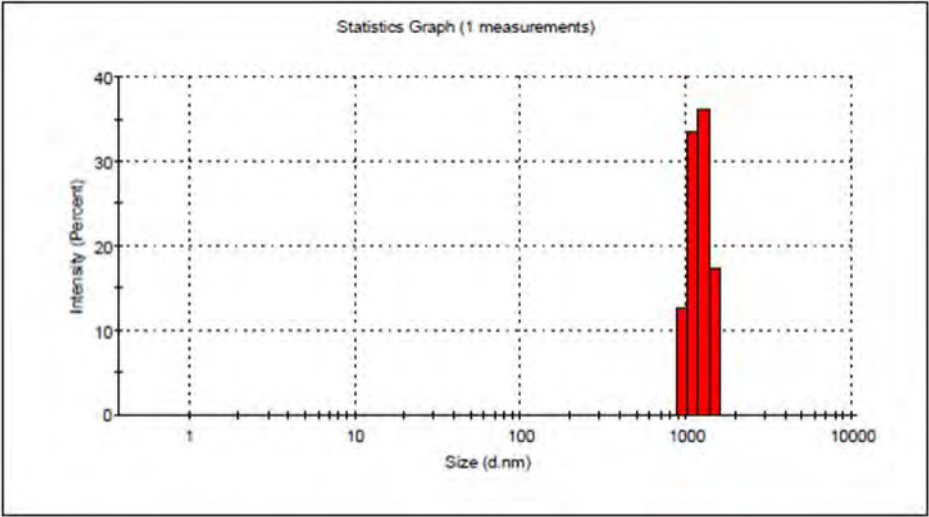
$$??? \ ? \ \frac{??? \ ????}{???} \ ? \ ???$$

3. LFP/C2,5 700°C (Metode 1)



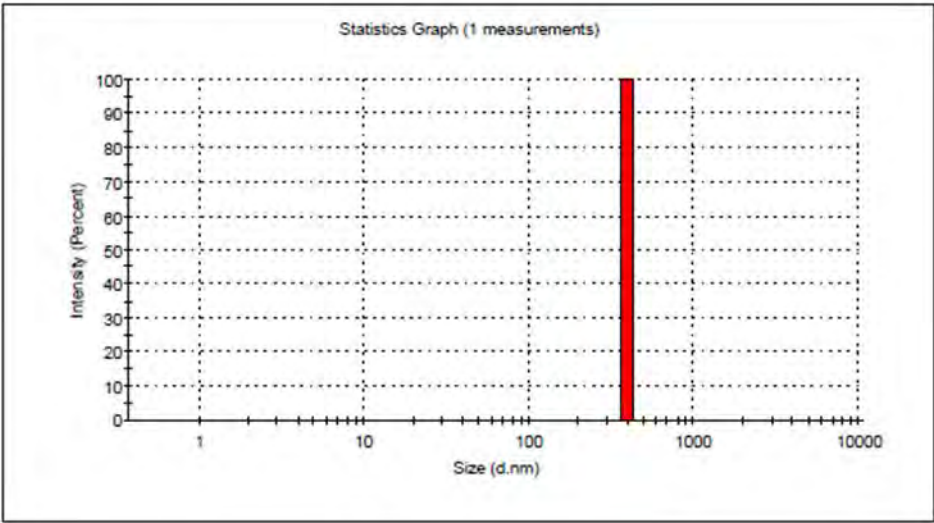
$$??? \approx \frac{???}{???} \approx ???$$

4. LFP/C1,5 700°C (Metode 2)



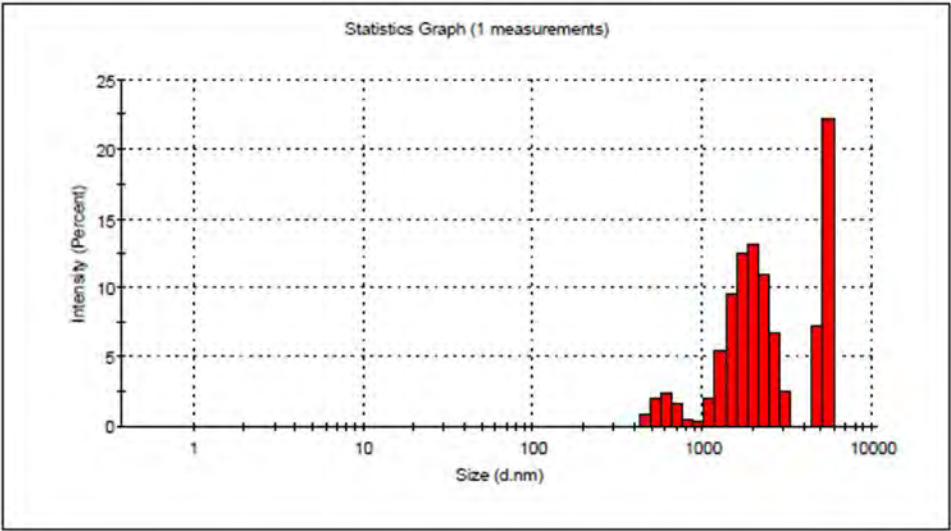
$$??? \approx \frac{???}{???} \approx ???$$

5. LFP/C2,5 700°C (Metode 2)

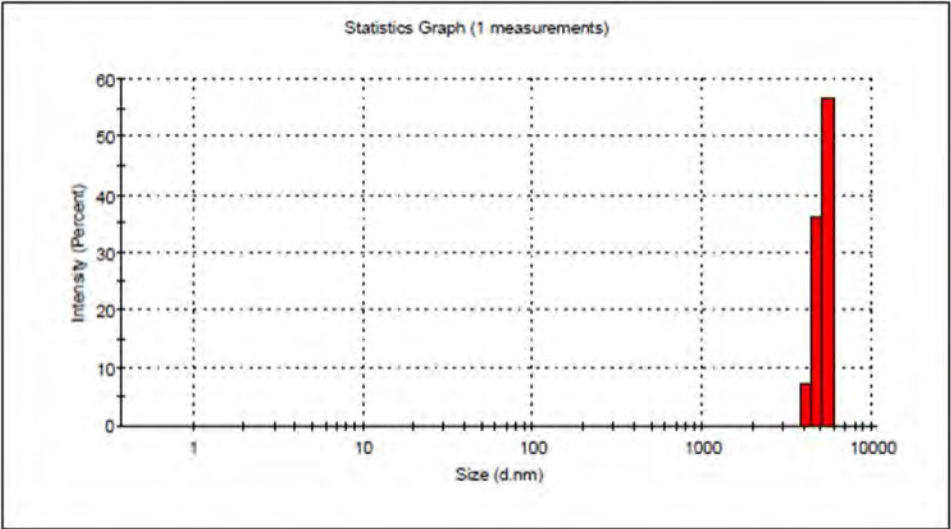


$$??? \cdot \frac{????}{????} \cdot ?$$

6. LFP /C1,5 700°C (Metode 3)



7. LFP/C2,5 700°C (Metode 3)

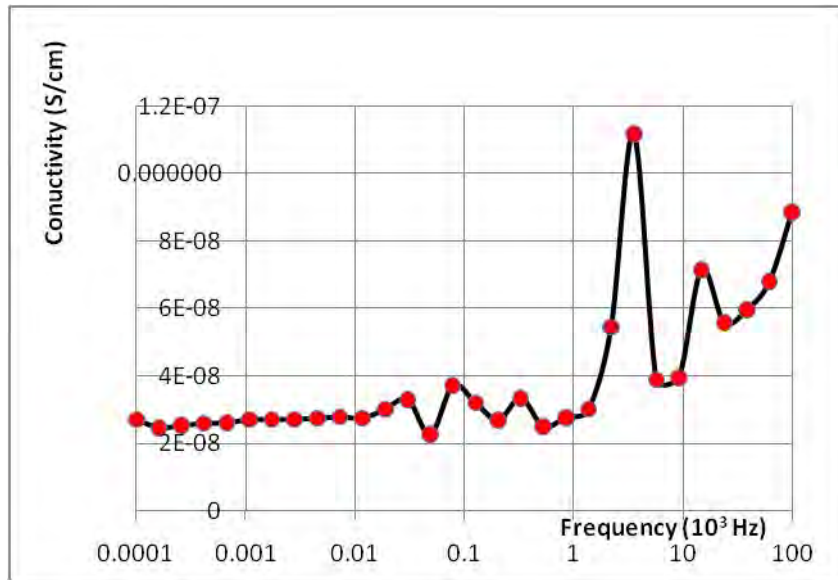


$$??? \cdot \frac{??? \cdot \overline{???}}{???} \cdot ???$$

## LAMPIRAN E

### Hasil Pengukuran dengan LCR meter

#### 1. LFP 700°C

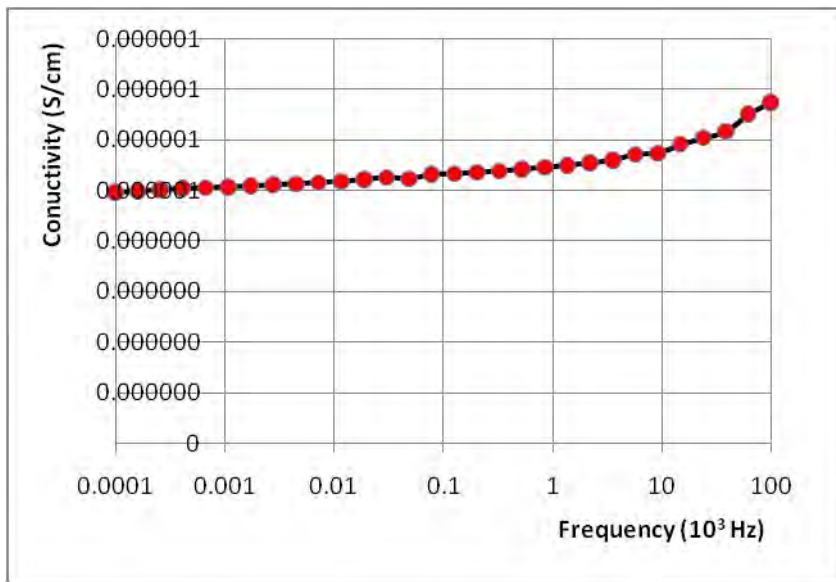


V	1.00V
LIM	OFF
RANGE	AUTO
OPEN	ALL
SHORT	ALL
DELAY	2.00s
AVE	OFF
SPEED	NORMAL

Konduktivitas ( $\sigma$ )(S/cm) = G (Siemen) x t (cm) / A (cm<sup>2</sup>)

D	1	cm
r	0.5	cm
t	0.1	cm
A	0.785398	

## 2. LFP/C1,5 600 °C (Metode 1)

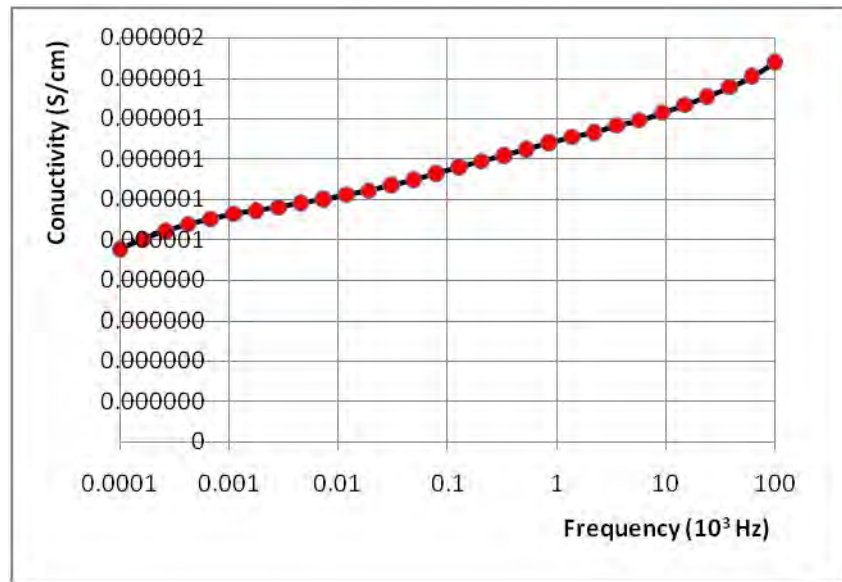


V 1.00V  
 LIM OFF  
 RANGE AUTO  
 OPEN ALL  
 SHORT ALL  
 DELAY 2.00s  
 AVE OFF  
 SPEED NORMAL

Konduktivitas ( $\sigma$ ) (S/cm) =  $G$  (Siemen)  $\times$   $t$  (cm) /  $A$  (cm<sup>2</sup>)

D 1 cm  
 r 0.5 cm  
 t 0.1 cm  
 A 0.785398

### 3. LFP/C2,5 600 °C (Metode 1)



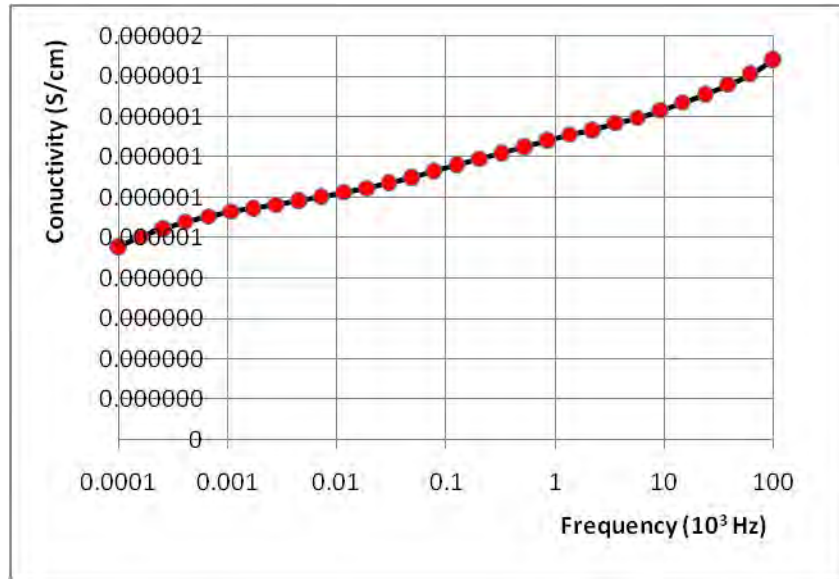
V 1.00V  
 LIM OFF  
 RANGE AUTO  
 OPEN ALL  
 SHORT ALL  
 DELAY 2.00s  
 AVE OFF  
 SPEED NORMAL

Konduktivitas ( $\sigma$ ) (S/cm) =  $G$  (Siemen)  $\times t$  (cm) /  $A$  (cm<sup>2</sup>)

D 1 cm  
 r 0.5 cm  
 t 0.1 cm  
 A 0.785398



#### 4. LFP/C1,5 700 °C (Metode 1)

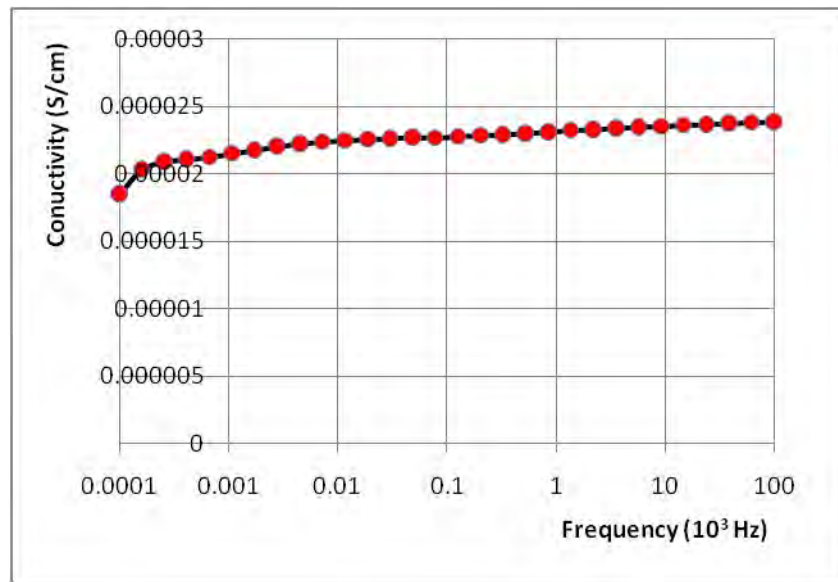


V 1.00V  
 LIM OFF  
 RANGE AUTO  
 OPEN ALL  
 SHORT ALL  
 DELAY 2.00s  
 AVE OFF  
 SPEED NORMAL

Konduktivitas ( $\sigma$ ) (S/cm) =  $G$  (Siemen)  $\times t$  (cm) /  $A$  (cm<sup>2</sup>)

D 1 cm  
 r 0.5 cm  
 t 0.1 cm  
 A 0.785398

5. LFP/C2,5 700 °C (Metode 1)

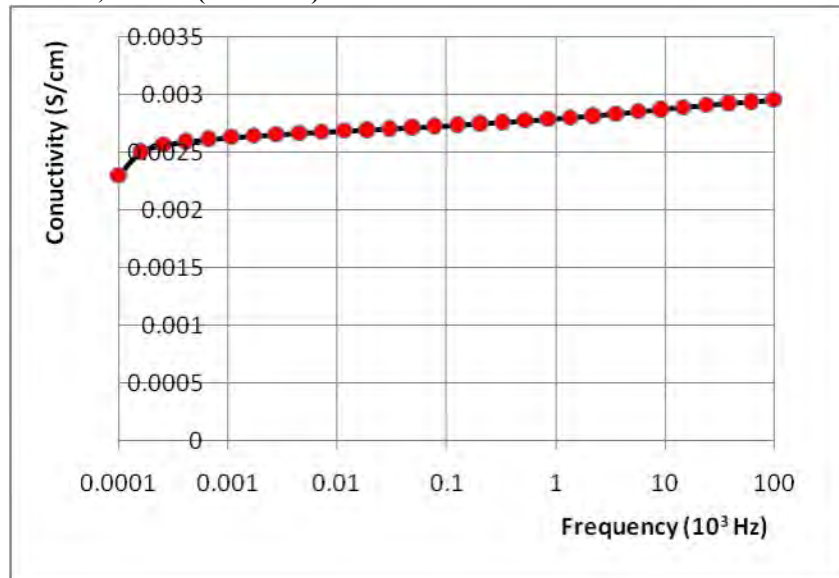


V	1.00V
LIM	OFF
RANGE	AUTO
OPEN	ALL
SHORT	ALL
DELAY	2.00s
AVE	OFF
SPEED	NORMAL

Konduktivitas ( $\sigma$ ) (S/cm) =  $G$  (Siemen)  $\times$   $t$  (cm) /  $A$  (cm<sup>2</sup>)

D	1	cm
r	0.5	cm
t	0.1	cm
A	0.785398	

6. LFP/C1,5 700°C (Metode 2)

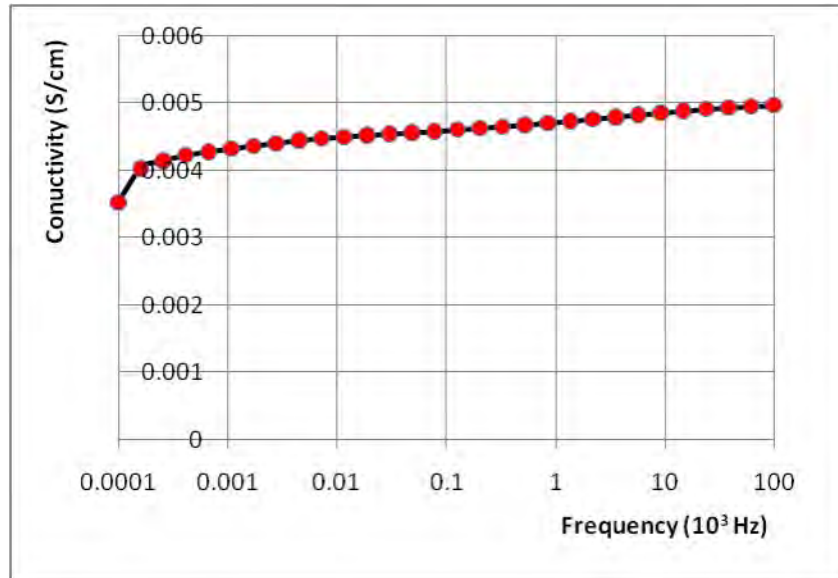


V 1.00V  
 LIM OFF  
 RANGE AUTO  
 OPEN ALL  
 SHORT ALL  
 DELAY 2.00s  
 AVE OFF  
 SPEED NORMAL

Konduktivitas ( $\sigma$ )(S/cm) =  $G$  (Siemen) x  $t$  (cm) /  $A$  (cm<sup>2</sup>)

D 1 cm  
 r 0.5 cm  
 t 0.1 cm  
 A 0.785398

7. LFP/C2,5 700°C (Metode 2)

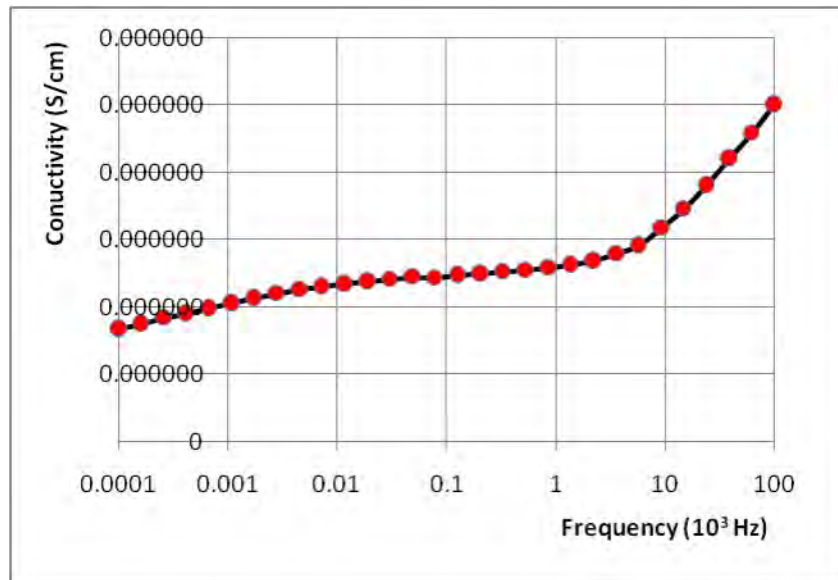


V	1.00V
LIM	OFF
RANGE	AUTO
OPEN	ALL
SHORT	ALL
DELAY	2.00s
AVE	OFF
SPEED	NORMAL

Konduktivitas ( $\sigma$ ) (S/cm) =  $G$  (Siemen)  $\times$   $t$  (cm) /  $A$  (cm<sup>2</sup>)

D	1	cm
r	0.5	cm
t	0.1	cm
A	0.785398	

8. LFP/C1,5 700°C (Metode 3)

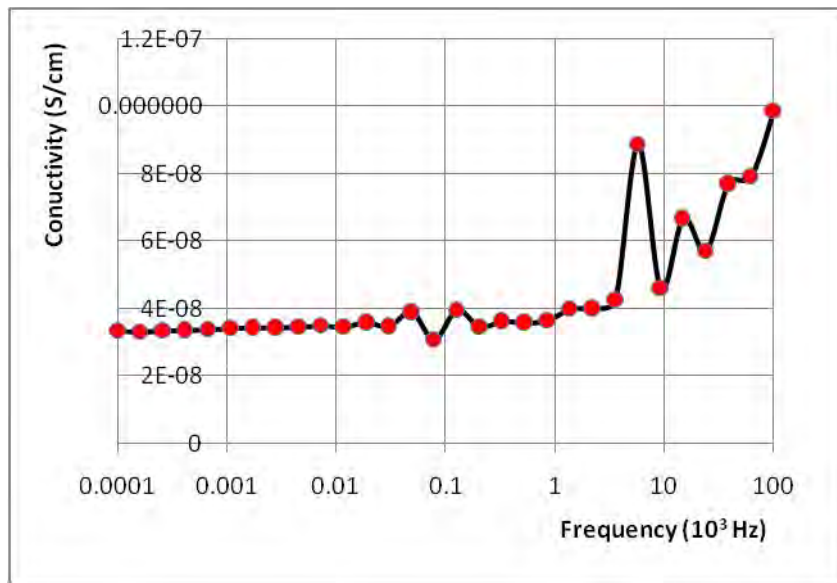


V 1.00V  
 LIM OFF  
 RANGE AUTO  
 OPEN ALL  
 SHORT ALL  
 DELAY 2.00s  
 AVE OFF  
 SPEED NORMAL

Konduktivitas ( $\sigma$ ) (S/cm) =  $G$  (Siemen)  $\times t$  (cm) /  $A$  (cm<sup>2</sup>)

D 1 cm  
 r 0.5 cm  
 t 0.1 cm  
 A 0.785398

9. LFP/C2,5 700°C (Metode 3)



V	1.00V
LIM	OFF
RANGE	AUTO
OPEN	ALL
SHORT	ALL
DELAY	2.00s
AVE	OFF
SPEED	NORMAL

Konduktivitas ( $\sigma$ ) (S/cm) =  $G$  (Siemen)  $\times t$  (cm) /  $A$  (cm<sup>2</sup>)

D	1	cm
r	0.5	cm
t	0.1	cm
A	0.785398	

“halaman ini sengaja dikosongkan”

## **BAB 5**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan hal-hal sebagai berikut:

1. Sintesis LFP/C dengan menggunakan metode *sol gel* berhasil dilakukan dan memunculkan tiga fasa, yaitu LFP sebagai fasa utama dan  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sebagai fasa impuritas.
2. Diperoleh fraksi berat LFP tertinggi pada LFP/C dengan metode 1 (pencampuran) pada temperatur kalsinasi  $600^\circ\text{C}$  sebesar 94,7%.
3. Secara umum, konduktivitas semakin meningkat dengan meningkatnya fraksi karbon. Konduktivitas tertinggi terdapat pada sampel LFP/C2,5 metode 2 (pelapisan) pada temperatur kalsinasi  $700^\circ\text{C}$  yaitu  $4,56 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ .
4. Semakin banyak fraksi karbon yang ditambahkan pada sintesis LFP menyebabkan ukuran partikel semakin meningkat.

#### **5.2 Saran**

1. Pada penelitian selanjutnya disarankan dilakukan uji TEM untuk mengetahui lebih jelas bentuk dari pelapisan karbon dari sampel LFP/C.
2. Penelitian selanjutnya diharapkan untuk dilakukan uji performa lanjut seperti *Cyclic Voltametry* (CV) terhadap sampel LFP/C.



“halaman ini sengaja dikosongkan”

## DAFTAR PUSTAKA

- Astuti, Wiwin Candra. 2014. "Pembuatan Lithium Ferri Phospate (Lifepo4) Sebagai Material Katoda Baterai Lithium Ion Dengan Tingkat Keamanan Tinggi." <https://digilib.uns.ac.id/dokumen/40639/Pembuatan-Lithium-Ferri-Phospate-Lifepo4-Sebagai-Material-Katoda-Baterai-Lithium-Ion-Dengan-Tingkat-Keamanaan-Tinggi>.
- Chew, S. Y., T. J. Patey, O. Waser, S. H. Ng, R. Büchel, A. Tricoli, F. Krumeich, et al. 2009. "Thin nanostructured LiMn2O4 films by flame spray deposition and in situ annealing method." *Journal of Power Sources*, Selected Papers presented at the 14th INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIES (IMLB-2008), 189 (1): 449–53. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.085.
- Cullity, Bernard Dennis. 1978. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company.
- Efhana, Dessy Putri, dan Mochamad Zainuri. 2014. "Pengaruh Variasi Waktu Penahanan Proses Kalsinasi Terhadap Prekursor Bahan Katoda Lithium Ferrophospate (LFP)." *Jurnal Sains dan Seni ITS* 3 (2): B118–22.
- Franger, Sylvain, Frédéric Le Cras, Carole Bourbon, dan Hélène Rouault. 2003. "Comparison between different LiFePO4 synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties." *Journal of Power Sources*, Selected papers presented at the 11th International Meeting on Lithium Batteries, 119–121 (Juni): 252–57. doi:10.1016/S0378-7753(03)00242-8.
- Gao, Mengyao, Naiqiang Liu, Zhongbo Li, Weikun Wang, Chengming Li, Hao Zhang, Yilei Chen, Zhongbao Yu, dan Yaqin Huang. 2014. "A gelatin-based sol–gel procedure to synthesize the LiFePO4/C nanocomposite for lithium ion batteries." *Solid State Ionics* 258 (Mei): 8–12. doi:10.1016/j.ssi.2014.01.041.
- Gong, Chunli, Zhigang Xue, Sheng Wen, Yunsheng Ye, dan Xiaolin Xie. 2016. "Advanced carbon materials/olivine LiFePO4 composites cathode for lithium ion batteries." *Journal of Power Sources* 318 (Juni): 93–112. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.008.

- Hamid, N. A., S. Wennig, S. Hardt, A. Heinzl, C. Schulz, dan H. Wiggers. 2012. "High-capacity cathodes for lithium-ion batteries from nanostructured LiFePO<sub>4</sub> synthesized by highly-flexible and scalable flame spray pyrolysis." *Journal of Power Sources* 216 (Oktober): 76–83. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.05.047.
- Higuchi, Masashi, Keiichi Katayama, Yasuo Azuma, Megumi Yukawa, dan Manabu Suhara. 2003. "Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> cathode material by microwave processing." *Journal of Power Sources*, Selected papers presented at the 11th International Meeting on Lithium Batteries, 119–121 (Juni): 258–61. doi:10.1016/S0378-7753(03)00243-X.
- Iskandar, F., A.S. Nisa, dan M.M. Munir. 2013. "Solvothermal synthesis of lithium iron phosphate from a high concentration precursor." In *2013 Joint International Conference on Rural Information Communication Technology and Electric-Vehicle Technology (rICT ICeV-T)*, 1–3. doi:10.1109/rICT-ICeVT.2013.6741526.
- Islam, Humaatul. 2016. *Sintesis Nanopartikel LiFePO<sub>4</sub> Berbasis Batu Alam Tanah Laut, Kalimantan Selatan*. Jurusan Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam ITS.
- KANG, Fei-yu, Jun MA, dan Bao-hua LI. 2011. "Effects of carbonaceous materials on the physical and electrochemical performance of a LiFePO<sub>4</sub> cathode for lithium-ion batteries." *New Carbon Materials* 26 (3): 161–70. doi:10.1016/S1872-5805(11)60073-5.
- Khan, A. A., J. P. Roux, dan W. J. James. 1972. "The crystal structure of diammonium hydrogen phosphate, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>." *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 28 (7): 2065–69. doi:10.1107/S0567740872005539.
- Kim, Jae-Kwang, Gouri Cheruvally, Jou-Hyeon Ahn, dan Hyo-Jun Ahn. 2008. "Electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C composite cathode material: Carbon coating by the precursor method and direct addition." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 14th International Symposium on Intercalation Compounds ISIC 14, 69 (5–6): 1257–60. doi:10.1016/j.jpics.2007.10.047.

- Kim, Jae-Kwang, Jae-Won Choi, Ghanshyam S. Chauhan, Jou-Hyeon Ahn, Gil-Chan Hwang, Jin-Beom Choi, dan Hyo-Jun Ahn. 2008. "Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis." *Electrochimica Acta* 53 (28): 8258–64. doi:10.1016/j.electacta.2008.06.049.
- Li, Jing, Qunting Qu, Longfei Zhang, Li Zhang, dan Honghe Zheng. 2013. "A monodispersed nano-hexahedral LiFePO<sub>4</sub> with improved power capability by carbon-coatings." *Journal of Alloys and Compounds* 579 (Desember): 377–83. doi:10.1016/j.jallcom.2013.06.097.
- Liu, Hui-ping, Zhi-xing Wang, Xin-hai Li, Hua-jun Guo, Wen-jie Peng, Yun-he Zhang, dan Qi-yang Hu. 2008. "Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO<sub>4</sub> prepared by a carbothermal reduction method." *Journal of Power Sources*, Selected papers from the: INTERNATIONAL BATTERY MATERIALS ASSOCIATION 2007 CONFERENCE. In Memoriam of Juergen Besenhard, 184 (2): 469–72. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.02.084.
- Liu, Yang, Min Zhang, Ying Li, Yemin Hu, Mingyuan Zhu, Hongming Jin, dan Wenxian Li. 2015. "Nano-sized LiFePO<sub>4</sub>/C composite with core-shell structure as cathode material for lithium ion battery." *Electrochimica Acta* 176 (September): 689–93. doi:10.1016/j.electacta.2015.07.064.
- Maulina, Metatia Intan. 2015 "Karakterisasi Pembentukan Komposit Katoda LFP/C Menggunakan Metode Solid State Reaction dengan Variasi Temperatur Kalsinasi pada Kondisi Gas Inert." Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
- Novyantika, Wulandari. 2015. "Karakterisasi komposit LFP/C dengan variasi fraksi karbon sebagai katoda baterai ion litium."
- Park, Myounggu, Xiangchun Zhang, Myoungdo Chung, Gregory B. Less, dan Ann Marie Sastry. 2010. "A review of conduction phenomena in Li-ion batteries." *Journal of Power Sources* 195 (24): 7904–29. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.
- Ritchie, A. G. 2001. "Recent developments and future prospects for lithium rechargeable batteries." *Journal of Power Sources*, Proceedings of the

- 22nd International Power Sources Symposium, 96 (1): 1–4.  
doi:10.1016/S0378-7753(00)00673-X.
- Rong, BaoHua, YanWen Lu, XueWen Liu, QingLin Chen, Kun Tang, HuaZhen Yang, XingYun Wu, et al. 2014. “Fabrication and characteristics of nano LiFePO<sub>4</sub>/C composites with high capacity and high rate using nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as raw materials.” *Nano Energy* 6 (Mei): 173–79.  
doi:10.1016/j.nanoen.2014.03.017.
- Sobhani, Sara, dan Roya Jahanshahi. 2013. “Nano N-Propylsulfonated  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NPS- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as a Magnetically Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Efficient Synthesis of 2-Indolyl-1-Nitroalkanes and Bis(indolyl)methanes.” *New Journal of Chemistry* 37 (4): 1009–15.  
doi:10.1039/C3NJ40899J.
- Subhan, Achmad. 2011. “Fabrikasi dan Karakterisasi Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> untuk Bahan Anoda Baterai Lithium Kerramik.” Universitas Indonesia.
- Swain, Pravati, M. Viji, Pavana S. V. Mocherla, dan C. Sudakar. 2015. “Carbon coating on the current collector and LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles – Influence of sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup>-like disordered carbon on the electrochemical properties.” *Journal of Power Sources* 293 (Oktober): 613–25.  
doi:10.1016/j.jpowsour.2015.05.110.
- Tian, Na, Chunxiu Hua, Zhaoxiang Wang, dan Liquan Chen. 2015. “Reversible Reduction of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.” *Journal of Materials Chemistry A* 3 (27): 14173–77. doi:10.1039/C5TA02499D.
- Triwibowo, Joko. 2011. “Rekayasa Bahan Li<sub>x</sub>TiM<sub>Ny</sub>Fe<sub>z</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sebagai Katoda Solid Polymer Battery (SPB) Lithium.” Universitas Indonesia.
- Waluyo, Hendro, dan Lukman Noerochim. 2014. “Pengaruh Temperatur Hydrothermal Terhadap Performa Elektrokimia Lifepo<sub>4</sub> Sebagai Katoda Baterai Ion Lithium Type Aqueous Elektrolit.” *Jurnal Teknik ITS* 3 (2): F237–42.
- Wang, Yuxing, Bo Liu, Qiuyan Li, Samuel Cartmell, Seth Ferrara, Zhiquan Daniel Deng, dan Jie Xiao. 2015. “Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: A review.” *Journal of Power Sources* 286 (Juli): 330–45. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.164.

- Wu, Borong, dan Yonghuan Ren and Ning Li. 2011. "LiFePO<sub>4</sub> Cathode Material," September. doi:10.5772/18995.
- Yang, Wenyu, Zhenyuan Zhuang, Xiang Chen, Mingzhong Zou, Guiying Zhao, Qian Feng, Jiaxin Li, Yingbin Lin, dan Zhigao Huang. 2015. "A simple and novel Si surface modification on LiFePO<sub>4</sub>@C electrode and its suppression of degradation of lithium ion batteries." *Applied Surface Science* 359 (Desember): 875–82. doi:10.1016/j.apsusc.2015.10.224.
- Yang, Yingkui, Cuiping Han, Beibei Jiang, James Iocozzia, Chengen He, Dean Shi, Tao Jiang, dan Zhiqun Lin. 2016. "Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 102 (April): 1–72. doi:10.1016/j.mser.2015.12.003.
- Yuniarti, Endah, Joko Triwibowo, dan Edi Suharyadi. 2015. "Pengaruh pH, Suhu Dan Waktu Pada Sintesis LiFePO<sub>4</sub>/C Dengan Metode Sol-Gel Sebagai Material Katoda Untuk Baterai Sekunder Lithium." *Berkala Ilmiah MIPA* 23 (3). <http://pdm-mipa.ugm.ac.id/ojs/index.php/bimipa/article/view/901>.
- Yurwendra, Ade Okta, dan Lukman Noerochim. 2014. "Pengaruh Konsentrasi Karbon Terhadap Performa Elektrokimia Katoda Lifepo<sub>4</sub> Untuk Aplikasi Baterai Lithium Ion Tipe Aqueous Electrolyte." *Jurnal Teknik ITS* 3 (2): F226–31.
- Zhang, Bao, Xing Ou, Jun-chao Zheng, Chao shen, Lei Ming, Ya-dong Han, Jian-long Wang, dan Shan-e Qin. 2014. "Electrochemical properties of Li<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> cathode material synthesized by using different lithium sources." *Electrochimica Acta* 133 (Juli): 1–7. doi:10.1016/j.electacta.2014.03.188.
- Zhang, Peixin, Xinyang Li, Zhongkuan Luo, Xiaoqian Huang, Jianhong Liu, Qiming Xu, Xiangzhong Ren, dan Xun Liang. 2009. "Kinetics of synthesis olivine LiFePO<sub>4</sub> by using a precipitated-sintering method." *Journal of Alloys and Compounds* 467 (1–2): 390–96. doi:10.1016/j.jallcom.2007.12.005.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

## BIODATA PENULIS



**Riyan Angela** lahir di Pacitan tanggal 27 Agustus 1990, merupakan anak ke 2 dari 3 bersaudara pasangan Bapak Sukaryadi dan Ibu Katini. Riwayat pendidikan yang ditempuh adalah TK Setia Budi (1994-1996), SDN 1 Bungur (1996-2002), SMPN 1 Tulakan Pacitan (2002-2005), SMAN 1 Pacitan (2005-2008), dan melanjutkan kuliah di Perguruan Tinggi Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya Jurusan Fisika FMIPA (2008-2012) melalui jalur PMDK Reguler dan terdaftar dengan NRP 1108100032. Di jurusan Fisika ini penulis mengambil bidang studi Fisika Material. Pada tahun 2014 penulis melanjutkan pendidikan S2 di Jurusan Fisika Institut Teknologi Sepuluh Nopember dengan bidang keahlian Fisika Material dan terdaftar dengan NRP 1114201006. Selama studi S-2, penulis pernah melakukan penelitian di Laboratorium Asam Jurusan Fisika FMIPA ITS, mulai bulan September 2015 sampai Mei 2016. Untuk keterangan lebih jelas mengenai Tesis ini dapat menghubungi penulis melalui email: [riyan.angela@gmail.com](mailto:riyan.angela@gmail.com)